

Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung

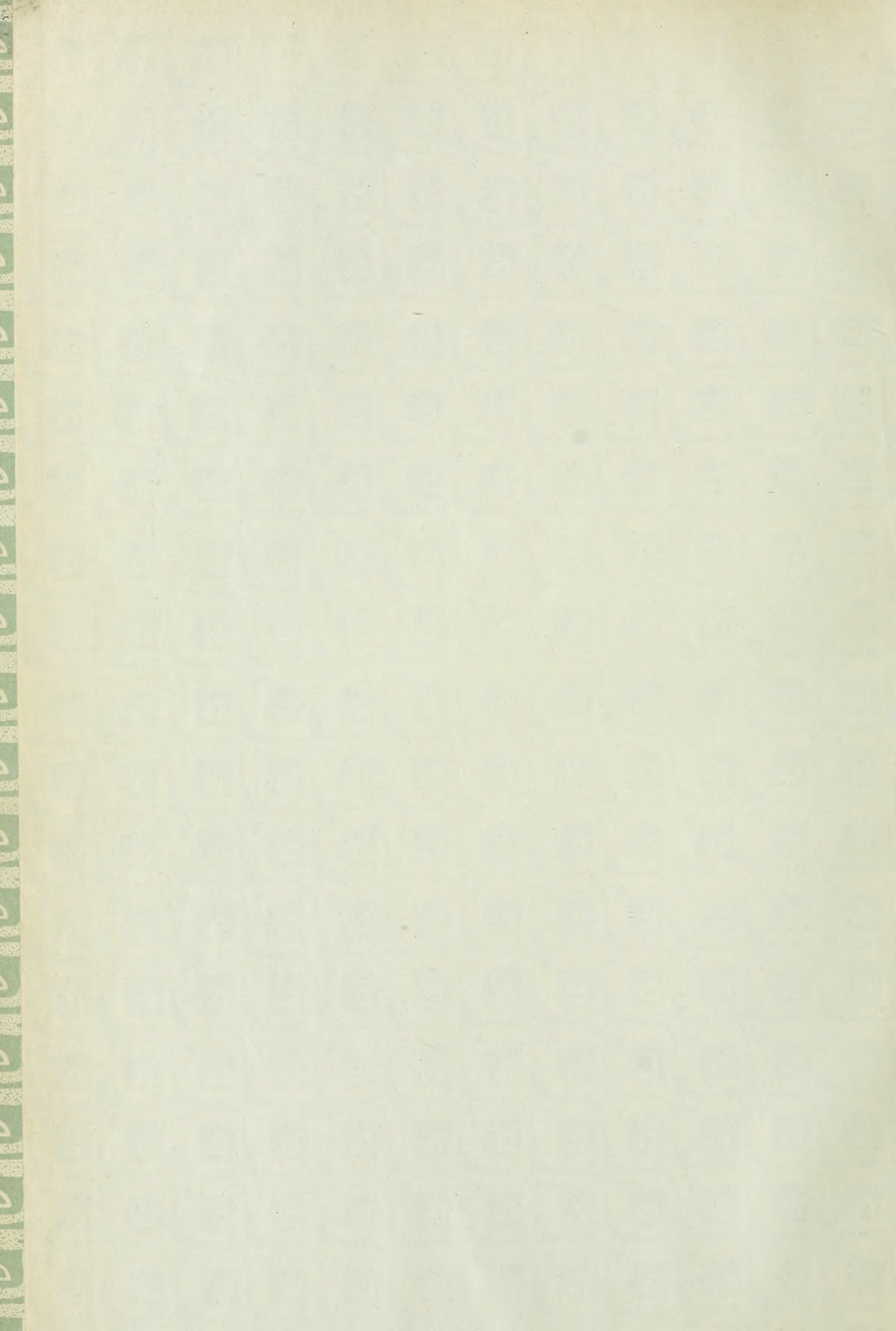
herausgegeben von

E. Abderhalden.

1. Band.







Fortschritte
der naturwissenschaftlichen Forschung.

I. Band.

FORTSCHRITTE
DER
NATURWISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG.

HERAUSGEGEBEN VON

PROF. DR. E. ABDERHALDEN,
BERLIN.

ERSTER BAND.

MIT 47 TEXTABBILDUNGEN.

URBAN & SCHWARZENBERG
BERLIN — N., FRIEDRICHSTRASSE 105b
WIEN — I., MAXIMILIANSTRASSE 4
1910.

Vorwort.

Die Forschungsgebiete der Medizin und der gesamten Naturwissenschaften stehen in engsten Wechselbeziehungen und im engsten Austausch. Kein Gebiet ist streng für sich abgegrenzt und in seinen Forschungsmethoden ganz selbständig und unabhängig. Je weiter unsere Erkenntnisse fortschreiten, um so klarer wird es, daß nur eine umfassende Verwertung der Ergebnisse und Resultate der verschiedenartigsten Forschungszweige uns vor einseitigen Schlüssen und schweren Irrtümern in der Deutung bestimmter Erscheinungen bewahren kann.

In fast überstürzender Hast haben die verschiedenartigsten Zweige der Naturwissenschaften und der Medizin in den letzten Jahren sich entwickelt. Was soeben noch als eine kleine Knospe am Baum unserer Erkenntnis sproßte, entwickelt sich fast über Nacht zu einem gewaltigen Zweig! Der Fernerstehende vermag dieser raschen Entwicklung bald nicht mehr zu folgen. Neue Bezeichnungen treten auf und Vorstellungen bilden sich, die nur den engeren Fachgenossen geläufig sind. So entstehen in rascher Reihenfolge ganze Wissensgebiete, deren Früchte nur ganz wenigen zugute kommen.

Hier möchten die „Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung“ eingreifen. Sie wollen über die wichtigsten Errungenschaften auf all den mannigfaltigen Forschungsgebieten der Medizin und der Naturwissenschaften unterrichten und so dem Naturforscher und dem Mediziner Kenntnisse vermitteln, die ihm sonst nur schwer und unter großen Zeitopfern zugänglich sind. Sie wollen dem Naturforscher die Probleme der gesamten Medizin nahebringen und zugleich dem Mediziner Gelegenheit geben, den für ihn so

wichtigen Forschungen auf dem Gebiete der Naturwissenschaften zu folgen. Ist für die Forschung oft eine weitgehende Spezialisierung bis in die feinsten Detailarbeiten hinein erforderlich, so sollen die „Fortschritte" die großen Gesichtspunkte aus den verschiedensten Wissenszweigen festhalten und so eine Quelle mannigfacher Anregung und großzügiger Überblicke geben.

Dem Zwecke des ganzen Unternehmens entsprechend, sollen nur solche Probleme zur Bearbeitung gelangen, die bereits die erste Entwicklung hinter sich haben. Die Darstellung soll so gehalten sein, daß jeder mit den Grundlagen der Naturwissenschaften Vertraute folgen kann. Zahlreiche Abbildungen sollen das Verständnis von Fall zu Fall erleichtern.

Berlin, Mai 1910.

E. Abderhalden.

Inhaltsverzeichnis.

Farbenphotographie.

Von Geheimrat Prof. Dr. **A. Miethe**, Technische Hochschule. Charlottenburg.

Kein Problem der Photographie hat der Ergründung so viel Hindernisse in den Weg gestellt wie das Problem der farbigen Photographie. Generationen von Forschern haben an ihm gearbeitet, und noch heute sind wir trotzdem weit von der endgültigen Lösung der gestellten Aufgabe entfernt. Erst die letzten 10 Jahre haben die Wege erkennen lassen, auf denen ein Weiterbau auch in technischer Beziehung unzweifelhaften Erfolg verspricht, während vor dieser Zeit die Experimentatoren zwar über ein reiches Tatsachenmaterial bereits verfügten und dieses von Jahr zu Jahr erheblich erweiterten, doch aber der eigentliche Weg des Fortschrittes nicht vollständig zu erkennen war. Hier haben vielfach auch irrige Vorstellungen über das letzte Ziel der Farbenphotographie mit hindernd in den Gang der Entwicklung eingegriffen, da immer wieder, besonders in den Kreisen der Praktiker, die Vorstellung sich geltend machte, daß die Farbenphotographie als ein Problem aufgefaßt werden müsse, welches den Problemen der Schwarzphotographie nahe verwandt sei und daher eine Lösung gesucht werden müsse, welche wesentlich auf den Bahnen der Entwicklung der Schwarzphotographie zu finden wäre. Wer mit vorurteilsfreiem Auge aber von einem etwas höheren Standpunkte aus die Farbenphotographie betrachtet, kann sich von vornherein der Anschauung nicht verschließen, daß die Methoden, welche in letzter Linie zur Ausgestaltung dieser Verfahren führen, ganz anders geartet sein müssen wie die Methoden der Schwarzphotographie. Ganz kurz mögen diejenigen Forschungen abgehandelt werden, welche gewissermaßen aus der Vorgeschichte der Farbenphotographie teilweise bis in unsere Zeit fortentwickelt worden sind. Wenn sie auch zu keinem greifbaren technischen Resultat geführt haben, so sind sie doch nach anderen Richtungen hin von großer Bedeutung für die Erkenntnis geworden und haben nebensächlich, aber doch höchst bedeutungsvoll, Ausblicke in das Gebiet der reinen Physik, speziell auf die Lichttheorie gewährt, die sie für immer in der Geschichte der Wissenschaft wichtig erscheinen lassen würden.

Schon vor über 100 Jahren wurde die erste Entdeckung gemacht, die wir heute als farbenphotographische mit Recht bezeichnen können. *Seebeck*,

der bekannte Physiker, konstatierte, daß gewisse lichtempfindliche Schichten die Neigung zeigten, unter der Bestrahlung farbigen Lichtes sich in einem Sinne zu verändern, der erkennen ließ, daß die Farbe des eingestrahlten Lichtes nicht ohne Einfluß auf das photochemische Reaktionsprodukt sei. Während schon viel früher der quantitative Unterschied der photochemischen Wirkung der einzelnen verschiedenen Farben entdeckt worden war, erschien hier zum erstenmal auch ein qualitativer Unterschied. Seine auf vorher belichtetem und nachher geschwärztem Chlorsilberpapier aufgefangenen Sonnenspektren ergaben als Wirkung auf diesem Material das Entstehen eines mehr oder minder farbigen, mit den Naturfarben offenbar in ursächlichem Zusammenhang stehenden Spektralphotogramms, oder mit anderen Worten, wenn auch stark übertrieben ausgedrückt, es gelang ihm, auf belichtetem Chlorsilber ein Spektrum in seinen natürlichen Farben zu photographieren. Diese vielfach angezweifelte Tatsache wurde im Laufe der nächsten Jahrzehnte wesentlich als richtig erkannt und auf höchst verschiedenen Wegen wußte man die Methodik der *Seebeck*schen Forschung zu modifizieren, indem man geschwärztes Chlorsilber auf verschiedene Weise darstellte und immer wieder zu der Überzeugung gelangte, daß es unter verschiedenen Farben belichtet naturfarbenähnliche Töne im Laufe natürlich sehr langer Belichtungszeiten annahm. Bei diesen Versuchen wurden merkwürdigerweise eigentlich zwei verschiedene und später ganz sich trennende Wege der Farbenphotographie gleichzeitig entdeckt. Indem man einerseits geschwärztes Chlorsilber auf papierartigen Unterlagen ausbreitete, wurden die Grundlagen des sogenannten Ausbleichsverfahrens aufgefunden, und indem man andrerseits Chlorsilberschichten auf spiegelnden Oberflächen, beispielsweise auf einer metallischen Silberschicht erzeugte, erhielt man Farben, die schließlich zur Entdeckung der *Lippmann*schen Interferenzphotographie führten.

Die mannigfaltigen, wenn auch sehr unreinen Färbungen, die Chlorsilber auf papierähnlichen, nicht spiegelnden Unterlagen unter der Belichtung mit farbigen Strahlen zeigt, fanden ihre richtige Erklärung zuerst durch *Wiener*, welcher nachwies, daß dieses Phänomen in das Gebiet der sogenannten Ausbleichverfahren gehört, das eine zeitlang, bei Beginn dieses Jahrhunderts als ein Verfahren angesehen wurde, welches tatsächlich technisch ausbildungsfähig und aussichtsreich sei.

Anknüpfend an das bekannte Phänomen des Ausbleichens gefärbter Körper im Licht kann man nämlich folgende Betrachtungen anstellen: Das Ausbleichen ist offenbar eine chemische Wirkung, die allerdings ganz verschiedenartig sein kann. Vielfach wird man sie als einen Oxydationsvorgang richtig deuten. Die Theorie erfordert nun, daß eine photochemische Wirkung irgendwelcher Art nur dann tatsächlich zustande kommen kann, wenn das Licht, welches sie bewirkt oder einleitet, von dem lichtempfindlichen Körper absorbiert wird. Licht, welches nicht absorbiert wird, kann begreiflicherweise eine chemische Wirkung überhaupt nicht ausüben, denn eine Wirkung erfordert eine Ursache und die Ursache der photochemischen Wirkung kann nur die Verwandlung der Lichtenergie in chemische Arbeit

sein. Betrachten wir nun einmal einen gefärbten Körper, z. B. ein Stück rot gefärbtes Seidenzeug, so ist der physikalische Grund der Ausbleichung darin zu suchen, daß das rote Seidenzeug vorwiegend rotes Licht reflektiert, während es grünes Licht absorbiert. Das absorbierte Licht ist im allgemeinen gesprochen immer komplementär zur subjektiven Färbung. Man muß daher von vornherein erwarten, daß ein roter Körper nur unter der Wirkung des von ihm absorbierten, also des grünen Lichtes, ausbleichen kann. Dies entspricht auch vollkommen den Tatsachen. Bedeckt man einen lichtunechten roten Körper mit einem roten Glase, welches seinerseits also grünes Licht absorbiert, so findet ein Ausbleichen nicht statt, dagegen geht dieser Prozeß schnell vonstatten, sobald der rote Körper mit einem grünen Glase bedeckt wird. Haben wir daher ein Gemisch mehrerer Farben, die sämtlich leicht lichtempfindlich sind, so wird in weißem Licht diese Mischung gleichmäßig ausbleichen müssen, in gefärbtem Licht dagegen wird die ausbleichende Wirkung des Lichtes immer nur diejenigen Körper treffen, welche komplementär zur Farbe des einstrahlenden Lichtes gefärbt sind. Bestrahlen wir daher ein Farbstoffgemisch mit rotem Licht, so wird schließlich nur der rot gefärbte Körper der Ausbleichung widerstehen und die anders gefärbten Körper werden in kürzerer oder längerer Zeit für das Auge verschwinden. Daher kommt es, daß ein solches Farbstoffgemisch sich unter rotem Licht rot, unter grünem Licht grün, unter violettem Licht violett färbt. Das geschwärzte Chlorsilber kann aber mit Recht aufgefaßt werden als ein Gemisch verschieden gefärbter Chlorsilbermoleküle oder -Aggregate und daher kann man erwarten, und das *Seebeck*sche Experiment bestätigt dies, daß dieses Chlorsilber sich nach Bestrahlung mit farbigem Licht ebenso färben wird, wie das einstrahlende Licht gefärbt war. Wir hätten also hier eine direkte Methode der Farbenphotographie vor uns, die dadurch technisch ausgebaut werden könnte, daß wir Mischungen von lichtunechten Stoffen, auf passender Unterlage ausgebreitet, dem farbigen Kameralicht aussetzen.

Nun sind zwar zum großen Mißbehagen der Techniker im allgemeinen Farbstoffe von erheblicher Lichtempfindlichkeit keineswegs selten. Schon in der Reihe der natürlichen Farbstoffe, beispielsweise der Blütenfarbstoffe, finden sich zahlreiche Vertreter verhältnismäßig großer Lichtempfindlichkeit; auch unter den künstlichen Farbstoffen sind diese nicht minder zahlreich, ja das Publikum ist noch heute vielfach der irrigen Meinung, daß die von ihm „Anilinfarben" genannten künstlichen Farbstoffe sich durch besondere Lichtunechtheit auszeichnen. Ganz abgesehen aber von diesem vollkommen irrigen Vorurteil ist die Auswahl solcher Körper, deren Lichtempfindlichkeit für unsere Zwecke auch nur einigermaßen genügend erscheint, doch eine recht geringe, und wenn man auch in neuerer Zeit Methoden ermittelt hat, die die Lichtunechtheit gewisser Farbstoffe in hohem Maße steigern, so sind wir doch weit entfernt, auf diesem Gebiete soweit vorgeschritten zu sein, daß eine praktische Benutzbarkeit auch nur in irgendwie greifbarer Nähe in Aussicht steht. Dasjenige, was das Aus-

bleichverfahren nach dem augenblicklichen Stand der Technik im allerhöchsten Falle zu leisten fähig ist, ist das Kopieren eines farbigen Bildes, wie man etwa ein gewöhnliches Schwarznegativ auf ein recht unempfindliches photographisches Papier kopieren kann. Hat man aber erst einmal ein farbiges Original, so ist die eigentliche Aufgabe der Farbenphotographie schon als gelöst vorausgesetzt und seine Vervielfältigung könnte erst von sekundärer Bedeutung sein. Immerhin ist aber nicht unmöglich, daß gerade unsere modernsten farbenphotographischen Verfahren, wie das Lumièreverfahren, einmal dieses Hilfsmittel benutzen werden, um die bis jetzt nicht ermöglichte Vervielfältigung ihrer Erzeugnisse tatsächlich ins Werk zu setzen.

Aus der *Seebeck*schen Forschung aber entstand noch eine andere Gedankenreihe, die schließlich in ihren letzten Konsequenzen zu einem Prinzip der Farbenphotographie geführt hat, welches überaus interessante und speziell vom mathematisch-physikalischen Standpunkt aus überraschende Resultate geliefert hat. Wir wollen diesem Gedankengang jetzt einen Augenblick nachspüren. *Seebeck* zwar noch nicht, aber seine Nachfolger auf dem gleichen Gebiet, *Becquerel* und andere hatten das alte Experiment dadurch zu variieren versucht, daß sie Chlorsilberschichten auf höchst verschiedenem Wege erzeugten, unter anderem auch dadurch, daß sie eine blanke Silberfläche einer Chlorierung unterwarfen. So bildete sich auf dem Silberspiegel eine äußerst dünne, aber immerhin den Lichtwellen gegenüber nicht dimensionslose Schicht von Chlorsilber, die ebenfalls unter farbiger Bestrahlung farbige Bilder ergab. Derjenige Forscher, welcher zum erstenmal eine Erklärung dieser *Seebeck*schen und *Becquerel*schen Phänomene versuchte, war *Wilhelm Zenker*. Seine Theorie des *Seebeck*schen Verfahrens erschien zum mindesten überaus originell, wenn auch im Rahmen der damaligen Vorstellungsreihe der siebziger Jahre, übermäßig gewagt. *Zenker* nämlich erklärte die *Becquerel*schen Farben, ebenso wie die *Seebeck*schen, aus einem Interferenzphänomen, indem er von folgender, zunächst etwas phantastisch erscheinender Vorstellung ausging. Wenn Licht oder irgend eine andere transversale Schwingung von einer Fläche regelmäßig reflektiert wird, so müssen sich in der Nachbarschaft dieser Fläche im Äther stehende Wellen ausbilden. Am augenfälligsten läßt sich dieses Experiment mit langwelligen Transversalschwingungen tatsächlich zeigen, wie es *Hertz* bei seinen genialen Versuchen über die elektrischen Strahlen zum erstenmal getan hat. Es müssen sich in der reflektierten Ätherwelle durch das Zusammenwirken derselben mit der einstrahlenden Ätherwelle Zonen von Bäuchen und Knoten ausbilden, von denen die Knotenpunkte ruhende Ätherteilchen darstellen, während diese überaus elastischen Ätherpartikelchen in der Gegend der Bäuche maximale Amplituden ihrer Schwingungen ausführen müssen. Wenn man daher mittelst irgend einer solchen Vorrichtung die Wirkung der Ätherwellen, beispielsweise also die Wirkung elektrischer Strahlen studiert, so wird man Maxima und Minima derselben in rhythmischem Spiel in Entfernungen von der spiegelnden Fläche feststellen können, die den Bäuchen

und Knoten entsprechen. Ganz ähnliches wird bei den gleich gearteten Ätherwellen des Lichtes nicht ausbleiben können. Auch hier wird in unmittelbarer Nachbarschaft einer reflektierenden Fläche monochromes Licht, das heißt Licht einer einzigen bestimmten Wellenlänge, ein System von Knoten und Bäuchen in äquidistantem Abstand erzeugen und die photochemische Wirkung in unmittelbarer Nachbarschaft einer solchen Fläche wird daher in dynamischer Beziehung wesentlich an die Wellenbäuche gebunden sein. Man wird also erwarten müssen, daß sich in der Nachbarschaft einer reflektierenden Fläche eine photochemisch beeinflußbare Schicht nur dort tatsächlich beeinflussen lassen wird, wo die der Spiegelfläche parallele Fläche der Schwingungsbäuche verläuft. Eine homogene, photochemische Schicht daher, das heißt eine solche, deren Einzelelemente verschwindend klein gegen die Wellenlänge des Lichtes sind, wird photochemische Zersetzungen nur in dieser Ebene, nicht in den dazwischen liegenden Räumen zeigen. Wenn dann der bei dem photochemischen Prozeß gebildete neue Körper andere optische Verhältnisse besitzt als das Ausgangsmaterial, so wird das durch eine solche Schicht hindurchtretende Licht an diesen Bauchflächen Reflektionen erleiden und es werden jetzt diejenigen Erscheinungen auftreten, die beim Passieren des Lichtstrahles durch ein von regelmäßigen Diskontinuitäten durchsetztes Medium stets zu bemerken sind. Die Lichtstrahlen werden miteinander interferieren und das Resultat dieser Interferenz wird als eine Färbung des durchtretenden und des reflektierten Lichtes nach bekannten Prinzipien sichtbar werden, ganz ähnlich, wie wir derartige Färbungen an dünnen Lamellen, zum Beispiel einer Seifenblase oder an regelmäßigen Strukturen, wie bei einem Opal oder einer Muschelschale beobachten. Die Farbe aber des durch Interferenz nicht vernichteten Lichtes wird abhängig sein von dem Abstand der die Interferenz bedingenden Schichten, abhängig also in letzter Linie von der Wellenlänge desjenigen Lichtes, welches diese interferierenden Lamellen geschaffen hat.

Das war die *Zenker*sche Theorie der *Seebeck-Becquerel*schen Erscheinungen. Irrig war sie, wie wir bereits gesehen haben, bei der Erklärung der *Seebeck*schen Erscheinung, als richtig dagegen hat sie sich erwiesen bei der Erklärung der *Becquerel*schen Erscheinung, denn nur hier sind tatsächlich diejenigen Vorbedingungen geschaffen, welche das Zustandekommen stehender Wellen ermöglichen und damit das Zustandekommen der Farben verständlich machen.

Die experimentelle Prüfung der Richtigkeit dieser Hypothese und der Aufbau eines Verfahrens auf der Basis derselben war dem französischen Physiker *Gabriel Lippmann* vorbehalten. Die alten *Becquerel*schen Chromogramme ließen sich erfahrungsmäßig nicht fixieren. Sobald man nach Entstehen des farbigen Lichteindruckes den Versuch machte, das übrig gebliebene und immer noch lichtempfindliche unveränderte Chlorsilber durch ein Lösungsmittel zu entfernen, verschwanden die Farben vollkommen. Dies ist nach der *Zenker*schen Theorie auch ganz verständlich, denn die Interferenzfarben können natürlich nur dann auftreten, wenn der Abstand der

die Interferenz verursachenden Lamellen erhalten bleibt. Sobald durch die Einwirkung eines Lösungsmittels auf das unveränderte Chlorsilber diese Lamellen in ihrem gegenseitigen Abstand nach Auflösung des Chlorsilbers verändert werden, muß die Farbe verschwinden. *Lippmann* hat nun auf folgende Weise diesen Mangel des alten Prozesses zu beseitigen und einen neuen Prozeß auszuführen gewußt, der in wesentlich vollkommenerer Art die Farbenwiedergabe ermöglichte. Er bettet das lichtempfindliche Salz, also in diesem Fall das Silberhalogenid — er wählt Bromsilber in feinster Verteilung — in ein Medium ein, welches nach dem Auslösen des unveränderten Bromsilbers den Bestand und den Abstand der beugenden Lamellen erhält. Hierzu wählt er Eiweiß oder Gelatine. Sein Verfahren war im Prinzip folgendes: In einer Gelatinelösung wurde äußerst fein verteiltes Bromsilber erzeugt, indem man ganz wie bei der Bereitung einer Trockenplatte verfahrend, sie mit einem Bromsalz versetzt und dann bei niedriger Temperatur eine äquivalente Menge Silbernitrat einwirken läßt. Das Bromsilber scheidet sich in diesem Fall nur zum kleinsten Teil ab, der größte Teil desselben bleibt in kolloidaler Lösung in der Gelatine. Eine solche kolloidale Lösung von Bromsilber in dem genannten Vehikel wird dünn auf eine Glasplatte gegossen und getrocknet und diese Glasplatte in der Kamera belichtet, nachdem sie mit der Schichtseite in optischen Kontakt mit einem Quecksilberspiegel gebracht ist. Dies erreicht *Lippmann* dadurch, daß er den Raum in der Kassette hinter der Schichtseite der Platte einfach mit Quecksilber füllt. Jetzt wird von der Glasseite her in der Kamera belichtet und das Bild wie üblich entwickelt. Nach dem Ausfixieren und Trocknen desselben treten äußerst glänzende Farben auf, welche, in der Aufsicht sichtbar, wesentlich der Färbung des aufgewandten Lichtes entsprechen. Gewisse Beobachtungen, auf die einzugehen hier zu weit führen würde, ergeben mit absoluter Sicherheit, daß wir es bei der Entstehung dieser Farben mit einem *Zenker*schen Interferenzphänomen zu tun haben.

Der Prozeß *Lippmann* ist also äußerst einfach, leider aber ist er mit einer Reihe von Mängeln behaftet, die seine technische Verwendung, wenigstens nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse ausschließen. Einerseits nämlich ist eine derartige kolloidale Lösung von Bromsilber im Verhältnis zu einer Trockenplatte gewöhnlicher Art ganz außerordentlich unempfindlich, so unempfindlich, daß selbst unter günstigsten Umständen Belichtungen von $^1/_4$ bis zu $^1/_2$ Stunde notwendig werden, sodann aber läßt schon die Theorie erwarten und die Praxis bestätigt es, daß eine günstige Farbenwiedergabe um so mehr in den Bereich der praktischen Möglichkeit rückt, je reiner die Farben des einstrahlenden Lichtes selbst sind. Mischfarben werden viel unvollkommener wiedergegeben, ja man muß erwarten, daß ihre Wiedergabe um so vollkommener sein wird, je mehr sich die Farbe des eingestrahlten Lichtes dem Weiß nähert. Bei der Wiedergabe natürlich gefärbter Objekte haben wir es aber stets mit komplizierten Mischfarben zu tun und daher ist die Farbgebung einer solchen Platte

doch verhältnismäßig immer nur mangelhaft, ja abgesehen von den durch die Theorie erforderten Mängeln offenbar von so vielen Zufälligkeiten abhängig, daß die Erzeugung guter Farbenbilder auf diesem Wege zu den schwierigsten Aufgaben der praktischen Photographie überhaupt gehört. Hierzu kommt, daß das Bild nur im auffallenden, also spiegelnden Licht sichtbar ist, daß dagegen in der Durchsicht nur unvollkommene Komplementärfarben entstehen und auch diese nur unter ganz besonders günstigen Umständen, und ferner, daß eine Vervielfältigung des einmal hergestellten Bildes wesentlich ausgeschlossen erscheint. Hiermit aber allein schon ist die praktische Verwendung dieses an sich so aussichtsreichen Verfahrens in Frage gestellt.

Nachdem sich eine Reihe der geschicktesten Experimentatoren mit der Weiterbildung dieses Prozesses eingehend befaßt haben und nachdem gezeigt worden ist, daß wesentliche Fortschritte wenigstens bis jetzt nicht erreicht werden konnten, erscheint wohl die Annahme gerechtfertigt, daß dieser Weg wenigstens für die Praxis verlassen werden muß und daß man an seine Verwendung und Ausgestaltung heute keine erheblichen Hoffnungen mehr knüpfen kann.

Für die Darstellung gewisser physikalischer Phänomene, bei denen das Auftreten besonders reiner Farben in der Natur der Dinge liegt, ist das Lippmannverfahren bis heute noch unbedingt dasjenige farbenphotographische Verfahren, welches die glänzendsten und richtigsten Chromogramme liefert.

Damit ist die Reihe derjenigen historisch interessanten Versuche auf dem Gebiete der Farbenphotographie erschöpft, die man früher als das Gebiet der direkten Farbenphotographie zu bezeichnen pflegte, das heißt ein Gebiet, bei welchem die Entstehung der Farbe auf rein physikalischem Wege zustande kommt, ohne Zuhilfenahme derjenigen physiologischen Erfahrungstatsachen, welche unabhängig von physikalischen Erscheinungen sich direkt aus der Konstruktion des menschlichen Auges ableiten lassen. Über dieses Zwischenglied aber führen die sogenannten indirekten farbenphotographischen Verfahren, die man auch als physiologische Verfahren bezeichnen kann und die heute schon zu erheblicher technischer Vollendung gelangt sind.

Daß der verwirrenden Mannigfaltigkeit der subjektiven Farbeneindrücke, wie sie uns durch unser Auge vermittelt werden, ein verhältnismäßig einfacher nervöser Apparat in unserem Auge gegenübersteht, der diese verwickelten Sinneseindrücke uns übermittelt, ist schon in verhältnismäßig früher Zeit geahnt worden. Schon *Newton* machte die Beobachtung, daß man durch Mischen dreier Grundfarben, die passend ausgesucht werden, zum mindesten eine überraschend große Anzahl verschiedener Mischfarben erzeugen kann, und die Theorie der 3 Grundfarben ist dann von *Helmholtz* und *König* weiter ausgearbeitet worden. In ihr wird die Vorstellung verkörpert, daß die Wahrnehmung der Mischfarben dadurch zustande kommt, daß dem Zentralorgan von seiten des optischen Sinnes

Nerveneindrücke übermittelt werden, die sich mit der Vorstellung decken, daß im Auge wesentlich 3 farbenempfindliche Nerven verschiedener Qualität vorhanden sind, durch deren gleichzeitige, quantitativ verschiedene Reizungszustände die Eindrücke der Mischfarben im Zentralorgan hervorgerufen werden. Wenn auch diese Hypothese gerade durch die Untersuchungen der neueren Zeit, durch die Darstellungen *Herings* und anderer Forscher gewisse schwerwiegende Bedenken nicht unterdrücken läßt, und wenn man auch vielfach direkt zu der Vorstellung gelangt ist, daß sie nicht vollkommen der Wirklichkeit entsprechen kann, so zeigt doch auf der anderen Seite gerade die Entwicklung der Farbenphotographie auf den Schultern dieser Hypothese, daß sie in praktischem Sinne der Welt der Erscheinungen in überraschend hohem Maße gerecht wird, daß sie in jedem Fall ausreicht, als Arbeitshypothese zu fungieren und daß die auf sie aufgebauten Verfahren bis zu einem fast beliebigen Grade der Wirklichkeit gerecht werden.

Kein anderer als der große *Maxwell* ist es gewesen, welcher auf diesem Gebiet die ersten photographischen Experimente angestellt hat. Bei seinem Verfahren finden wir bereits alle diejenigen Gesichtspunkte berücksichtigt, welche bei den modernen Dreifarbenverfahren schließlich in allerdings außerordentlich viel vollendeterer Weise zur Verwendung gekommen sind. *Maxwell* zerlegt den farbenphotographischen Prozeß in zwei Phasen, ganz analog dem Vorgang, wie er sich nach unserer Vorstellung bei der Farbwahrnehmung durch das Auge abspielt. Dieser letztere Vorgang ist offenbar so vorzustellen, daß das von dem brechenden Apparat des Auges entworfene Netzhautbild in der vorher geschilderten Weise die drei primärfarbenempfindlichen Nervensysteme reizt, indem jede der drei physiologischen Grundfarben je nach dem Gehalt der Mischfarbe an denselben auf jedes dieser drei Nervensysteme entsprechend einwirkt. Im Auge findet daher gewissermaßen eine Analyse der Komplexfarben zu den physiologischen Grundfarben statt. Diesem analytischen Vorgang entspricht nun ein synthetischer Vorgang im Zentralorgan. Zum Bewußtsein kommen uns die Resultate der Analyse des Augenhintergrundes absolut nicht, zum Bewußtsein kommen uns vielmehr Mischfarbeneindrücke, so daß wir annehmen müssen, daß im Zentralorgan die analytischen Vorgänge des Auges zu einem synthetischen Gesamteindruck verarbeitet werden. Im Zentralorgan spielt sich also die Synthese der im Auge vorgenommenen Analyse ab.

Maxwell hat bereits zwei Methoden gezeigt, welche diesen physiologischen Vorgang nachahmen und auf diese Weise auch zur Photographie in natürlichen Farben führen. Der eine Weg ist derjenige, welchen man heute als subtraktive Farbensynthese oder Dreifarbendruck bezeichnet, der andere Weg wird als additive Farbensynthese gekennzeichnet. Wir wenden uns zunächst zu der subtraktiven Synthese. *Maxwell* führte seine Versuche folgendermaßen aus: Er photographierte denselben Gegenstand dreimal hintereinander durch drei gefärbte Glasscheiben hindurch, deren Färbung

so beschaffen war, daß das von ihnen hindurchgelassene farbige Licht dem Wirkungsbereich jedes einzelnen der farbenempfindlichen Nerven im Auge entsprach. Hierzu diente ein rotes, ein grünes und ein blaues Glasfilter. Das rote Glasfilter war mithin so beschaffen, daß es die Strahlen hindurchließ, welche den rot empfindlichen Nerv des Auges reizen, und entsprechend gefärbt waren das grüne und das blaue Glas. Man bekam hinter diesen drei Gläsern dann drei in bezug auf ihre Zeichnung vollkommen identische photographische Aufnahmen, die gewissermaßen getreue Kopien derjenigen Bilder waren, welche die drei farbenempfindlichen Nerven des Auges dem Zentralorgan übermitteln. Leider konnte *Maxwell* diese Aufgabe, die photographisch heute leicht zu bewältigen ist, nur sehr unvollkommen lösen, da das von ihm benutzte Plattenmaterial wesentlich nur blau empfindlich war und von einer Grün- oder gar Rotempfindlichkeit desselben nicht die Rede sein konnte. Daher fielen seine Grün- und Rotfilteraufnahmen entsprechend mangelhaft aus; trotzdem gelang es ihm, ein leidliches Bild aus diesen drei Farbenauszügen zu komponieren, indem er die drei Teilbilder in Druckstöcke verwandelte und nach diesen Druckstöcken drei Kopien herstellte, die übereinander auf das gleiche Blatt Papier gedruckt wurden, wobei als Druckfarben begreiflicherweise die Komplementärfarben zu den physiologischen Grundfarben benutzt wurden.

Man kann die Theorie dieses Dreifarbendruckverfahrens, auf welche wir hier im einzelnen nicht eingehen können, kurz so zusammenfassen, daß man zunächst drei Aufnahmen herstellt, bei welchen so verfahren wird, daß bei jeder einzelnen derselben einer der drei später als Druckfarben zu benutzenden Farbentöne von der photographischen Wirkung ausgeschlossen wird. Dieser erste Versuch eines photographischen Dreifarbenverfahrens geriet dann später wieder vollkommen in Vergessenheit und der Dreifarbendruck wurde gewissermaßen neu erfunden, nachdem die technischen Vorbedingungen zu seiner Ausführung, wenigstens nach einigen Richtungen hin, erreicht worden waren. Die wichtigste technische Vorbedingung ist begreiflicherweise das Vorhandensein eines photographischen Aufnahmematerials, welches auch für andere Farben wie für Blau und Violett empfindlich ist. Die gewöhnliche photographische Platte ist ja bekanntlich wesentlich für den brechbarsten Teil des Spektrums empfindlich. Dies liegt darin, daß das Bromsilber ebenso wie das früher bei der Negativaufnahme wesentlich benutzte Jodsilber nur blaues und violettes Licht absorbiert, eine Tatsache, die in der gelblichen Färbung dieser beiden Silbersalze ihre Begründung findet. Da nach bekannten Grundsätzen eine photographische Wirkung nur dort stattfinden kann, wo Licht absorbiert wird, so ist von vornherein zu verstehen, daß Bromsilber und Jodsilber nur für violettes und blaues Licht empfindlich sein können.

Am Anfang der siebziger Jahre gelang die zunächst befremdliche und heute in ihrem Wesen immer noch nicht vollkommen verstandene Entdeckung der sogenannten Farbensensibilation, die *H. W. Vogel* verdankt wird. *Vogel* fand, daß man die Empfindlichkeit eines photographischen

Präparates in bezug auf die einzelnen Spektralfarben verändern könne, wenn man der lichtempfindlichen Substanz eine Farbstoffmenge zumische, die an derjenigen Stelle des Spektrums in ihrer Lösung einen Absorptionsstreifen aufweist, wo das lichtempfindliche Präparat eine neue Zone der Empfindlichkeit bekommen soll. Nun sind zwar unter Tausenden von verschiedenen Farbstoffen nur wenige vorhanden, welche tatsächlich diese Eigenschaft besitzen, und man muß daher zu der Annahme kommen, daß wesentlich bisher unerkannte Umstände diese Farbensensibilisierung mit veranlassen; aber soviel steht fest, daß zwischen der Färbung des sensibilisierenden Farbstoffs und demjenigen Spektralbezirk, für welchen die gefärbte Platte empfindlich geworden ist, ein vollkommen fester logischer Zusammenhang besteht.

Mit Hilfe der Sensibilisatoren ist es nun möglich geworden, den photographischen Platten wenigstens innerhalb des Bereiches des sichtbaren Spektrums jede beliebige Farbenempfindlichkeit zu geben. In der ersten Zeit kannte man nur solche Farbstoffe, welche für einzelne Stellen des Spektrums, und zwar verhältnismäßig schwach sensibilisieren. Später gewann man zunächst im Erythrosin einen außerordentlich starken Grüngelbsensibilisator und in den ersten Jahren dieses Jahrhunderts wurden die Isocyanine als intensive und bis dahin durch keine anderen Farbstoffe nur im entferntesten erreichte Sensibilisatoren über breite Spektralbezirke erkannt. So können wir beispielsweise durch bloßes Baden in Äthylrot eine gewöhnliche Trockenplatte in dem Bereiche vom äußersten Ultraviolett bis weit ins Orange hinein lichtempfindlich machen.

Diese *Vogel*sche Entdeckung, deren Tragweite von Tag zu Tag mehr hervortritt, ermöglichte nun einen erheblich weiteren Ausbau der farbenphotographischen Methoden. Zunächst war es *Vogel* selbst, der sich dem Problem des Dreifarbendrucks zuwandte und in gemeinsamer Arbeit mit einem erfahrenen Praktiker entstanden so die ersten wirklich gelungenen Dreifarbendrucke, die das größte Aufsehen machten: zeigten doch diese vielfach nach Stilleben aufgenommenen Drucke trotz der Verwendung von nur drei Druckfarben eine überaus große Fülle zarter Nuancen und Abstufungen. Leider aber waren die damaligen Apparate und Methoden zur Herstellung derartiger Farbenaufnahmen so schwerfällig, die Exposition hinter den verschieden gefärbten Filtern verhältnismäßig so lang, daß an eine Verwendung dieser Methode für Naturaufnahmen zunächst nicht zu denken war. Erst das zwanzigste Jahrhundert sollte hier erhebliche Fortschritte bringen, nachdem es gelungen war, wirklich brauchbare, das ganze Spektrum oder wenigstens den größten Teil desselben bedeckende Sensibilisatoren zu finden, konnte man die drei Aufnahmen auf einer einzigen Platte nebeneinander herstellen, konnte dann diese Platte entwickeln und so von all den Fehlern unabhängig werden, die früher mit der Benutzung mehrerer verschieden sensibilisierter und verschieden sich entwickelnder Platten verbunden waren. Auf diesem Wege gelangte die Dreifarbenphotographie auch in die Laboratorien der Ärzte, Physiologen und Naturforscher.

die sich dieses neuen und verhältnismäßig recht bequemen Mittels für ihre Arbeiten bedienten.

Zugleich aber wurde dem seinerzeit bereits von *Maxwell* entdeckten additiven Dreifarbenverfahren ein ganz neues Feld eröffnet. *Maxwell* hatte gezeigt, daß man die drei hinter den Grundfarbenfiltern aufgenommenen Negative in Diapositive verwandeln und diese dann durch gleichgefärbte Gläser entweder gleichzeitig auf eine Fläche projizieren oder auf anderem Wege zur optischen Synthese bringen konnte. Später hatte *Ives* diese Methode durch Erfindung des Chromoskops weiter verbessert und schließlich hatte *Zink* in Gotha diesem letzteren Instrument eine äußerst handliche und bequeme Gestalt gegeben. Hierdurch war die Möglichkeit geboten, die drei Teilbilder einer Farbenaufnahme zu einem Dreifarbenbild auf bequemstem Wege zu vereinigen.

Nachdem aber die besseren Sensibilisatoren aus der Isocyaninreihe entdeckt waren, konnte dieses Verfahren erst wirklichen Boden finden. Durch Benutzung dieser neuen Farbstoffe ging die Belichtungszeit der Negative entsprechend stark herab und mit diesem Herabgehen wurde das Verfahren in gleichem Maße bequemer und handlicher. Die neuen Projektionsapparate des Verfassers für farbige Projektion ermöglichten die Vorführung dieser außerordentlich schönen Aufnahmen vor einem großen Zuhörerkreise und haben das Interesse für die Naturfarbenphotographie in allen Schichten der gebildeten Bevölkerung erweckt.

Die Nachteile dieser an sich vollkommenen Methode der Farbenphotographie sind aber mehrfache. Einerseits ist es klar, daß das Betrachten des farbigen Bildes immer an das Vorhandensein entweder eines Chromoskops oder erheblich viel besser eines doch ziemlich kostspieligen und im Betriebe wenig bequemen Projektionsapparates gebunden ist, andrerseits ist die Herstellung von Papierbildern nach dem additiven Verfahren aus sehr verständlichen Gründen überhaupt nicht möglich, wenigstens kann man bis jetzt irgendwelche Erfolge auf diesem Gebiete nicht konstatieren und dies erscheint auch vollkommen begreiflich, wenn man die näheren physikalischen Bedingungen, unter denen ein solches Papierbild zustande kommt, betrachtet. Dagegen bietet der Dreifarbendruck in gewissen Varianten die Möglichkeit der Herstellung farbiger Papierbider. Diese Verfahren sind aber so außerordentlich schwierig, umständlich und vor allen Dingen so sehr wenig zwangsläufig, daß sie für die eigentliche Naturfarbenphotographie, speziell für wissenschaftliche Aufgaben kaum in Frage kommen. Ein weiterer ganz erheblicher Nachteil der additiven Dreifarbensynthese ist dann naturgemäß der Modus der Aufnahme selbst. Wenn man eine Aufnahme aus drei hintereinander hergestellten Teilbildern zusammensetzt, so wird diese Zusammensetzung natürlich nur dann fehlerlos möglich sein, wenn das Aufnahmeobjekt sich während dieser 3 Aufnahmen nicht vom Platz bewegt hat. Nun sind zwar die drei Aufnahmen unter passenden Versuchsbedingungen an sich außerordentlich kurz, aber zwischen je zwei Aufnahmen müssen Platte und Filter gewechselt werden und hierdurch

entsteht eine Pause, die doch immerhin mindestens einen erheblichen Bruchteil einer Sekunde lang sein wird. Durch geschickt konstruierte Apparate kann man diese Pause allerdings auf ein Minimum beschränken, immerhin aber wird die Herstellung der drei Teilbilder mit den zwischen den Einzelaufnahmen verlaufenden Zwischenzeiten einige Sekunden betragen müssen.

Man sollte nun glauben, daß es leicht sein müßte, Apparate zu konstruieren, bei welchen die 3 Teilaufnahmen gleichzeitig hergestellt werden. Eine jahrzehntelange Diskussion dieser Frage aber hat bis jetzt noch keine greifbaren Resultate in dieser Beziehung gezeitigt, und ein wirklich brauchbarer Apparat, der die drei Teilbilder aus einem perspektivischen Centrum heraus gleichzeitig aufzunehmen gestattet, ist bis jetzt nicht vorhanden. Nur für den Fall, daß die Aufnahme selbst so beschaffen ist, daß keine nahen Punkte mit aufgenommen, sondern nur auf große Entfernungen hin Aufnahmen ausgeführt werden, läßt sich ein Apparat zu gleichzeitiger Aufnahme der drei Teilbilder herstellen. Solche Apparate sind beispielsweise vom Verfasser für farbige Aufnahmen vom Ballon aus benutzt worden.

Wenn das aufzunehmende Objekt während der Zeit der drei Einzelaufnahmen nicht vollkommen am gleichen Platz geblieben ist, so ist bei der Synthese des Farbenbildes ein Fehler unvermeidlich, der natürlich in höchstem Grade stört, nämlich, daß die drei Farbenbilder sich nicht decken, sondern die Konturen der Einzelaufnahmen sich gegenseitig überschneiden. Solche Bilder sind natürlich absolut unbrauchbar.

Um all diesen Nachteilen aus dem Wege zu gehen, hat man schon in verhältnismäßig früher Zeit einen Ausweg gesucht, der in der Tat äußerst bestrickend erscheint. Das Prinzip dieser vielfältig ausgeübten und in der neueren Zeit durch das Lumièreverfahren so außerordentlich populär gewordenen Methoden ist das folgende:

An Stelle dreier Teilaufnahmen auf drei verschiedenen Platten vereinigt man die drei Teilaufnahmen auf einer einzigen Platte dadurch, daß man diese Platte selbst durch irgend eine Vorrichtung in sehr viele kleine Unterteile zerlegt, vor denen abwechselnd entsprechend kleine Filter in den drei Grundfarben angeordnet sind. *Jolly*, der zum ersten Male auf diesem Wege leidlich brauchbare Resultate erzielt hatte, erreichte diese Wirkung dadurch, daß er vor einer als Aufnahmeplatte dienenden farbenempfindlichen Trockenplatte einen sogenannten Farbenraster in unmittelbarem Kontakt mit dieser Platte aufstellte, der aus schmalen, sich gegenseitig berührenden blauen, grünen und roten Linien gebildet war. Durch diese Farbenraster hindurch fand dann die Aufnahme statt. Nach dem Negativ wurde ein Positiv hergestellt und dieses Positiv in der Durchsicht mit dem Aufnahmeraster derartig überdeckt, daß korrespondierende Stellen des Aufnahmerasters wieder auf korrespondierende Stellen des Diapositivs fielen. So entstand eine in der Durchsicht richtig gefärbte Aufnahme, bei der nur die verhältnismäßig immer noch erhebliche Breite der einzelnen Farblinien störte.

Dieser alte *Jolly*sche Gedanke, der schon vor ihm, wenigstens theoretisch, durchgedacht worden war und dessen eigentlicher Vater *Ducos du Hauron* ist, ist nun im Laufe des letzten Jahrzehnts in äußerst verschiedener Weise weiter gedacht worden. Schon *Ducos du Hauron* hat die Betrachtung angestellt, daß es möglich sein müsse, auch mit einem unregelmäßigen Farbraster richtige Farbenaufnahmen zu erzielen, und das *Lumière*sche Autochromverfahren ist auf diesem Gedankengang aufgebaut, wobei aber nicht wie bei *Jolly* Aufnahmeplatte und Farbenraster zwei verschiedene Dinge sind, sondern wo direkt die lichtempfindliche Schicht auf den Farbenraster gegossen ist. Lichtempfindliche Schicht und Farbenraster bilden ein untrennbares Ganzes und es muß daher, während bei *Jolly* ein Farbenraster ausreicht, um beliebig viele Bilder zu betrachten, bei dem Autochromverfahren für jede Platte ein Farbenraster hergestellt werden. Die Herstellung dieses Farbenrasters ist nun der eigentliche Kern des Lumièreverfahrens. Während die Vorgänger *Lumières* im allgemeinen das Problem immer so angepackt wurde, daß sie versucht haben, irgendwelche regelmäßige Farbrasterstrukturen zu erzeugen, und der Gedanke, unregelmäßige Raster beispielsweise durch Anschmelzen gefärbten Harzpulvers herzustellen, an Ausführungsschwierigkeiten scheiterte, wählten die Gebrüder *Lumière* ein ganz anderes Verfahren. Als Rasterkörner benutzen sie die verhältnismäßig stark durchscheinenden, ihrer Größe nach bei gewissen Pflanzen wenigstens nicht allzu verschiedenen Stärkekörnchen vegetabilischen Ursprungs. Von dieser Stärke werden gleiche Mengen rot, grün und blau angefärbt und die entstandenen gefärbten Stärkemengen dann miteinander innig vermischt. Von diesem so hergestellten gefärbten Stärkemehl wird auf eine mit einer klebrigen Unterschicht bedeckte Glasplatte eine größere Menge aufgestäubt und dasjenige Stärkemehl, welches nicht an der klebrigen Schicht haften bleibt, also der Überschuß über dasjenige hinaus, welches eine einzige Schicht von nebeneinander liegenden gefärbten Stärkekörnchen darstellt, durch passende Mittel entfernt. Hierauf laufen diese so präparierten Platten unter eigentümlich gestalteten leichten Preßvorrichtungen durch, welche die einzelnen Stärkekörnchen platt drücken und dadurch ihre Konturen fest aneinander schließen. Die etwa zwischen den Stärkekörnchen noch vorhandenen Zwischenräume werden auf diese Weise beseitigt. Unter dem Mikroskop betrachtet, stellt diese Stärkeschicht jetzt ein mosaikartiges Gebilde dar, welches aus roten, blauen und grünen Einzelelementen besteht, die, wie man erwarten sollte, bei der gleichzeitigen Durchmischung der Stärkemasse im Durchschnitt immer einzeln abwechselnd nebeneinander liegen. In Wirklichkeit wird dieser Idealzustand nun zwar nicht erreicht, aber die Verteilung der Körnchen ist wenigstens im großen eine diesem Gesetz entsprechende, wenn auch gelegentlich ausgedehntere Gruppen von roten, grünen oder blauen Körnchen unmittelbar benachbart liegen.

Auf dieses so hergestellte Farbenfilter wird nun eine äußerst dünne, farbenempfindliche photographische Schicht ausgebreitet und bei der Be-

lichtung von der Glasseite her durch die Farbenfilterschicht bestrahlt. Das bei der Entwicklung entstehende Negativ wird dann in bekannter Weise in ein Diapositiv verwandelt, welches in der Durchsicht in den Naturfarben erscheint. Die Richtigkeit der Farbenwiedergabe ist bei dem Lumièreverfahren eine im allgemeinen überraschend gute. Zwar ist sie nicht als eine absolut vollkommene zu bezeichnen, aber das Lumièreverfahren nähert sich in seinen Resultaten, was Farbenrichtigkeit anlangt, in hohem Grade den besten Resultaten der additiven Synthese, der es ja auch prinzipiell analog ist. Leider ist die Durchsichtigkeit und damit Helligkeit derartiger Lumièrebilder eine recht geringe, was besonders bei der Projektion derselben unangenehm auffällt; nur etwa 5—10% des Lichtes durchdringen diese komplizierte photographische Schicht und dadurch erklärt sich die verhältnismäßig geringe Leuchtkraft, die diese Bilder in der Projektion besitzen.

Mit der additiven Synthese hat das Lumièreverfahren natürlich auch die Unfähigkeit gemeinsam, zahlreiche Papierkopien zu ermöglichen, und während wenigstens nach dem alten Dreifarben-Additionsverfahren nach einem Farbenoriginalnegativ beliebig viele Diapositive für Projektionszwecke hergestellt werden konnten, um bei einem Bruch eines solchen einen Ersatz zu schaffen, ist jede Lumièreaufnahme bis heute noch ein Unikum, deren Bruch eine Neuaufnahme an Ort und Stelle bedingt.

Wie die Farbenphotographie sich auf Grund der jetzt bekannten Methoden weiter entwickeln wird, läßt sich im einzelnen natürlich nicht voraussagen. Soviel aber steht fest, daß die bis heute geschaffenen Grundlagen vollkommen ausreichend sind, um die technische Vollendung mehrerer der heute schon ausgeübten Verfahren zu gewährleisten. Die Wahrscheinlichkeit, daß ganz neue Wege der Farbenphotographie herausgefunden werden sollten, ist nicht sehr groß, ja man wird sie wohl mit Recht als verschwindend gering bezeichnen können. Die Verfahren der Dreifarbenphotographie sind so wohl begründet und bereits heute technisch schon so weit ausgebaut, daß höchstwahrscheinlich über sie hinweg der Weg zu weiteren Fortschritten unter Benutzung des heute schon Erreichten führen muß.

Schlagwettersichere Sprengstoffe.

Von Dr. **H. Brunswig**, Neubabelsberg.

1. Die Schlagwettergefahr.

Seit einigen Jahren haben sich in den Kohlenbergbau treibenden Ländern Grubenunglücke in Gestalt von Schlagwetter- und Kohlenstaubexplosionen in ungewöhnlich großem Umfange und leider auch in großer Zahl ereignet. Die Grubenexplosionen von Courrières, Reden, Klein-Rosseln, Monongah, West-Stanley, Radbod und Marianna sind dem Bergmann noch in frischer Erinnerung. Über 2300 Menschen haben inmitten ihrer vollen Arbeitstätigkeit ihr Leben lassen müssen. Alle diese Unfälle stehen mit dem Gebrauch von Sprengstoffen beim Abbau der Kohle in Verbindung, wie ja überhaupt Sprengschüsse die Ursache verhältnismäßig vieler Grubenkatastrophen waren. Auf den preußischen Bergwerken sind im Jahre 1907 in 26 Fällen Verheerungen durch Schlagwetterexplosionen veranlaßt worden. Vier dieser Explosionen hatten den Tod von Menschen im Gefolge; 21 Explosionen erzeugten Verletzungen und nur eine Explosion verlief ohne körperliche Beschädigung von Menschen. Durch diese Explosionen sind insgesamt 157 Menschen zu Tode gekommen; 13 wurden schwer und 60 leicht verletzt. In nicht weniger als 6 Fällen wurden die Explosionen durch die Schießarbeit mit Sprengstoffen herbeigeführt. In den übrigen Fällen werden als wahrscheinliche Ursache der Explosion angegeben: Schadhaftigkeit oder Schadhaftwerden der Sicherheitslampen; Durchschlagen der Flamme durch den aus Drahtnetz bestehenden Korb der Sicherheitslampe, vermutlich infolge unvorsichtiger Handhabung derselben; zu große Geschwindigkeit der Ventilationsluft, wodurch die Flamme der Lampe aus dem Drahtnetz hinausgeblasen werden konnte. Aber außerdem haben sich in demselben Jahre in dem genannten Lande 7 Kohlenstaubexplosionen zugetragen, und auch bei dieser Gelegenheit sind 6 Personen getötet und 11 verletzt worden; in allen diesen Fällen war die Schießarbeit allein die Ursache der Explosionen.

Man erkennt hieraus, in welch hohem Maße der Gebrauch von Sprengstoffen im Kohlenbergbau an dem häufigen Vorkommen von Unglücksfällen mitschuldig ist.

Nichtsdestoweniger ist die Verwendung von Sprengstoffen zum Zwecke der Gewinnung billiger Kohle unentbehrlich. Durch die Nützlichkeit der Sprengstoffe für technische Zwecke im allgemeinen, durch die Möglichkeit, mit deren Hilfe Leistungen zu vollbringen, die auf andere Weise und mit anderen Mitteln unausführbar oder nur unter Aufwand außerordentlich großer Mengen an Zeit und Geld möglich wären, rechtfertigt sich zur Genüge die große Ausdehnung, welche die Sprengarbeit auch im Kohlenbergbau gewonnen hat. Wenn aber schon bei Arbeiten über Tage das Schießen mit Sprengstoffen Erfahrung und Umsicht erfordert, um den jederzeit drohenden Gefahren aus dem Wege zu gehen, so sind im Kohlenbergwerk, in einer Teufe von vielen hundert Metern, Vorsichtsmaßregeln bei der Anwendung von Sprengmitteln um so mehr am Platze. Das Kohlengestein, in dem man schießt, ist ja mehr oder weniger verbrennlich, und der bei der Förderung so brüchigen Materials sich massenhaft entwickelnde Kohlenstaub macht die Grubenluft unter Umständen entzündlich; außerdem enthält das Kohlengebirge Gase, die im Verein mit der Atmosphäre zur Bildung der berüchtigten Schlagwetter Anlaß geben. Für die notwendige Schießarbeit kommen bei solcher Sachlage nur möglichst schlagwettersichere Sprengstoffe in Betracht, wobei indessen die Einschränkung zu machen ist, daß selbst diese ihre Entwicklung gegenwärtig noch nicht so weit durchlaufen haben, daß sie ausreichende Sicherheit gegen eine infolge der Schießarbeit drohende Schlagwetter- oder Kohlenstaubexplosion zu bieten vermöchten.

Wenngleich schon vor den genannten schweren Unglücksfällen das Studium der Schlagwetter- und Kohlenstaubexplosionsgefahr in Beziehung zu den Eigenschaften der Sprengstoffe keineswegs zum Stillstand gekommen war, so haben doch jene verhängnisvollen Ereignisse einen kräftigen Anstoß zur Fortführung der Arbeiten auf diesem Gebiete gegeben. Industrie, Bergbehörde und Wissenschaft haben daraus Anlaß genommen, erneut die Frage zu erwägen, ob man mit der Fabrikation und namentlich auch mit der Prüfung von Sprengstoffen für die Zwecke des Kohlenbergbaues auf dem richtigen Wege sei.

Von einem schlagwettersicheren Sprengstoffe verlangt man, daß er, in den üblichen Grenzen des Gebrauchs, die in der Grube auftretenden Schlagwetter und Kohlenstaubaufwirbelungen nicht zünde. Daneben werden vollständige Detonierbarkeit, gute Übertragungsfähigkeit der Detonation von Patrone zu Patrone und noch mehr Anforderungen gestellt, die uns hier nicht weiter beschäftigen sollen.

Das älteste der bekannten Sprengmittel, Schwarzpulver in seinen verschiedenen Abarten, sowie die später erfundenen, das alte Pulver in bezug auf Leistungsfähigkeit weit übertreffenden Explosivstoffe Nitroglyzerin, Schießbaumwolle, Pikrinsäure, und deren Modifikationen, Gurdynamit, Sprenggelatine, sind nicht schlagwettersicher und finden deswegen im Kohlenbergbau nur beschränkte Verwendung. Man kennt zahlreiche Unfälle von Schlagwetter- und Kohlenstaubzündungen, die auf den Gebrauch der-

artiger Sprengstoffe in der Grube zurückzuführen sind. Als Bestandteile der neueren schlagwettersicheren Sprengmittel haben jene Explosivstoffe aber auch heute noch für den Bergbau große Bedeutung. Wir werden weiter unten sehen, daß die Lösung des uns hier beschäftigenden Problems nicht einem völligen Ausschlusse jener Explosivstoffe, sondern einer passenden Kombination derselben, einer Abänderung und Abstufung ihres chemischen und physikalischen Charakters durch Mischung und durch Zusatz nicht explosibler Anteile zu danken ist.

Die Lösbarkeit des Problems selbst ist aber eine Folge der besonderen Natur des Schlagwettergases. Beständen die Schlagwetter zum Beispiel aus Wasserstoff, dem Füllmittel für Luftschiffe, anstatt, wie es tatsächlich der Fall ist, aus Kohlenwasserstoff, dann würde es, aller Voraussicht nach, schlagwettersichere Sprengstoffe überhaupt nicht geben; es würde keine Kombination unter den bis jetzt bekannten Substanzen explosibler und nicht explosibler Art unter den Bedingungen des Schusses ungefährlich sein; man hätte von der Verwendung von Sprengstoffen bei der Kohlengewinnung vermutlich absehen müssen.

Das Schlagwettergas der uns bekannten Art, auch Grubengas genannt, findet sich in der Mehrzahl der Kohlengruben und zuweilen in Erzlagerstätten, Salzbergwerken, den sizilianischen Schwefelgruben und anderen Örtlichkeiten. Wenn es Gelegenheit hat, sich in passenden Verhältnissen mit der atmosphärischen Luft der Schächte zu mischen, gibt es zur Bildung explosibler Gemenge, den schlagenden Wettern, Anlaß, deren zufällige Entzündung jene verheerenden Katastrophen herbeiführt, die schon in wenigen Minuten Hunderte von Arbeitern vernichtet haben. Manche Kohlengruben gelten als frei von schlagenden Wettern, bis plötzlich an irgend einer Stelle ein unerwarteter Gasausbruch stattfindet und den nicht darauf vorbereiteten Bergmann überrascht. So war die Grube „Segen Gottes", im Plauenschen Grunde gelegen, bis zum Jahre 1869 ziemlich frei von schlagenden Wettern. Am 2. August jenes Jahres scheint aber eine örtliche Anhäufung stattgefunden zu haben; denn beim Betreten dieser Stelle mit dem zur Beleuchtung dienenden, dort üblichen Grubenlichte oder einer nicht in guter Ordnung befindlichen *Davy*schen Sicherheitslampe ereignete sich einer der schrecklichsten Bergwerksunfälle, der 276 Bergleuten das Leben kostete.

Die chemische Zusammensetzung des Schlagwettergases ist im allgemeinen bekannt. Das frisch dem Kohlengestein entweichende Gas ist in der Hauptsache Methan, CH_4, in der Regel vermischt mit etwas Kohlensäure und Luft. Daß übrigens erhebliche Unterschiede in der Zusammensetzung vorkommen können, lehren folgende Analysenergebnisse des Zentralkomitees der österreichischen Schlagwetterkommission, der man eingehende Untersuchungen über die Ursachen von Schlagwetterunfällen verdankt:

Grube	Methan	Kohlensäure	Stickstoff	Sauerstoff
Karwin	99·1	0·2	0·7	—
Hruschau	87·9	0·8	10·3	1·0

Ob sich nicht auch freier Wasserstoff zuweilen unter den Schlagwettergasen findet, konnte bisher nicht zweifellos festgestellt werden. Ein beträchtlicher Gehalt an freiem Wasserstoff würde die Natur des Schlagwettergases wesentlich beeinflussen, namentlich seine Entzündlichkeit steigern, und zugleich fast alle auf dem Gebiete der Schlagwettersicherheit von Sprengstoffen gemachten Fortschritte über den Haufen werfen.

Das Auftreten von Schlagwettergas in Kohlengruben ist ein leicht verständlicher Vorgang, zumal er sich noch heute unter unseren Augen, nämlich in Sümpfen, vollzieht, wo aus einer unter Luftabschluß sich zersetzenden Pflanzenschicht das mit dem Grubengas identische „Sumpfgas" aufsteigt. Im Kohlengebirge steht das Grubengas naturgemäß unter hohem Druck, und mit zunehmendem Drucke, je tiefer die Schächte vordringen, um so gasreichere Kohlen pflegen angetroffen zu werden. Die Fähigkeit der Kohlen, das Gas festzuhalten, ist auch von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit des Kohlengesteins, von dem physiographischen und geologischen Aufbau des Kohlengebirges abhängig. Unterirdische Hohlräume, Spalten, undurchlässige Tonschichten tragen vorzugsweise zu einer Anhäufung von Grubengas bei, und wenn eine derartige Quelle angebrochen wird, entweichen ihr gewaltige Mengen Gas, die sogenannten „Bläser", die zuweilen so reichlich strömen, daß sie zur Beleuchtung dienen. Eine Vorstellung von der Menge Grubengas, die bei der Kohlengewinnung aufzutreten vermag, und zwar im regelmäßigen Betriebe, unter Ausschluß besonderer Zufälle, wie der angeführten, plötzlich aufbrechenden Hohlräume oder Spalten, liefern Beobachtungen der preußischen Schlagwetterkommission, wonach in der ersten Sohle der Grube „Gemeinschaft" bis zu 56 cm^3 Methan auf je 1 Tonne geförderter Kohle entwickelt wurden. Es handelt sich hierbei offenbar um einen durchaus normalen Vorgang. Durch die Förderarbeit des Bergmanns ist das Gleichgewicht zwischen der Atmosphäre und dem Gasgehalt des Kohlengebirges gestört worden, und diese Störung sucht sich auszugleichen, indem das Methan ausströmt, teils regelmäßig, teils unter ungewöhnlichen Austrittserscheinungen, und sich mit Grubenluft mischt.

Es ist indessen nicht allein die Bildung entzündlicher Gasgemenge aus Methan und Luft, wodurch das Leben des Arbeiters in der Kohlengrube bedroht wird. Den explosiblen Gasmischungen sind hinsichtlich der Entzündungsfähigkeit durchaus vergleichbar in Staubform, als luftschwebende Wolke, verteilte brennbare, feste Substanzen, und hieran fehlt es nicht in der mit Kohlenstaub durchsetzten Luft der Grube. Jeder Sprengschuß erzeugt so viel Kohlenstaub, daß damit viele Stollen einer Grube zündgefährlich gemacht werden könnten. Versuche haben ergeben, daß schon bei Anwesenheit von 10 *g* Kohlenstaub in 1 cm^3 Luft das Staubgemenge explosibel werden könne. Allerdings müssen noch eine Reihe weiterer Bedingungen erfüllt sein, damit eine Kohlenstaubexplosion wirklich zustande kommt. Denn wenn in einer durch irgendwelche Umstände aufgewirbelten Wolke von Kohlenstaub eine Kohlenpartikel anfängt zu brennen, so kann sie ihre

Wärme auf eine zweite Kohlenpartikel nur dann in dem Grade übertragen, daß auch diese sich entzündet, wenn die Entfernung zwischen beiden Partikeln nicht allzu groß ist, wenn also eine bestimmte durchschnittliche Verteilung des Staubes in der Luft vorherrscht. Selbstverständlich wird die Wärmeleitungsfähigkeit der Luft eine Rolle spielen. Ferner ist zu beachten, daß die entzündeten Kohlenpartikeln zunächst an der Oberfläche des Kornes brennen. Je mehr brennende Oberfläche im Verhältnis zur Masse des Korns vorhanden ist, je kleiner also die Kohlenpartikeln im Durchschnitte sind, um so leichter kann sich unter sonst gleichen Bedingungen die Entzündung des Kohlenstaubes fortpflanzen. Sehr feiner Kohlenstaub ist deswegen eher zu fürchten als gröberer. Daß der in den Kohlengruben sich ablagernde Kohlenstaub gashaltig zu sein pflegt, gehört ebenfalls zu den Momenten, welche die Zündfähigkeit erhöhen. Dagegen erschwert Feuchtigkeit den Entzündungsvorgang, und in gleicher Richtung wirkt, wie man erst seit kurzem weiß, eine Beimengung von Alkalisalzen, zum Beispiel Soda, oder alkalisilikathaltigem Gesteinsstaub, zum Beispiel Tonschiefer.

Schließlich darf nicht unerwähnt bleiben, daß Grubengas und Kohlenstaub miteinander vergesellschaftet in den Stollen aufzutreten pflegen, derart, daß ein an sich ungefährliches Schlagwetter durch hinzutretenden Kohlenstaub leicht entzündlich wird.

Gegen diese Feinde des Kohlenbergbaues hat man schon seit mehr denn hundert Jahren Abwehrmaßregeln ergriffen. Anfänglich, als der Gebrauch von Sprengstoffen beim Abbau der Kohle nur vereinzelt vorkam, waren die Bemühungen der Bergleute zur Beseitigung der durch Schlagwetter oder Kohlenstaub hervorgerufenen Gefahren lediglich auf eine ausgiebige Ventilation der Grube gerichtet, um etwa sich ansammelnde entflammbare Luftgemische unschädlich zu machen. Als an Stelle des offenen Grubenlichtes die im Jahre 1816 von *Davy* empfohlene Sicherheitslampe, deren Wirksamkeit bekanntlich darauf beruht, daß Flammen engmaschige Drahtgewebe nicht leicht durchdringen, in Aufnahme kam, glaubte man sogar jeglicher Schlagwettergefahr überhoben zu sein. Mit Zunahme der Schießarbeit unter Verwendung von Schwarzpulver und ähnlichen Mischungen stellte sich indessen heraus, daß auch diese Betriebsweise zu den in Frage kommenden Ursachen der beobachteten Unfälle gehöre, und man versuchte in der Folge allerlei Vorrichtungen, um den hieraus entspringenden Gefahren zu begegnen und die Sicherheit bei Verwendung von Sprengmitteln im Bergbaue zu erhöhen. In den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts gelang es, Unterschiede in dem Grade der Schlagwettergefährlichkeit von Schwarzpulver und den bis dahin bekannten nitroglyzerinhaltigen Sprengstoffen festzustellen, und bald darauf drang die Erkenntnis durch, daß man es mehr oder weniger in der Hand habe, die Zusammensetzung des Sprengstoffes so zu wählen, daß die Gefahr der Entzündung von Schlagwettern oder Kohlenstaub durch den Sprengschuß auf ein Mindestmaß sinkt.

Dem Fachmann gewährt es hohen Reiz, diesen von Bergbau und Industrie, von Wissenschaft und Obrigkeit hartnäckig geführten Kampf

gegen die Schlagwettergefahr zu verfolgen, und auch der Fernerstehende wird mit Interesse gewahr werden, welche Schwierigkeiten das zu bewältigende Problem darbietet und welche Wege die Industrie der schlagwettersicheren Sprengstoffe eingeschlagen hat, um eine praktische Antwort auf die Frage zu finden: Wie muß ein möglichst schlagwettersicherer Sprengstoff beschaffen sein?

2. Die Entzündung von Schlagwettern begünstigende Einflüsse.

Die größten Fortschritte in der Bekämpfung der Schlagwettergefahr sind zweifellos auf rein empirischem Wege erzielt worden. Ein weiteres Fortschreiten und ein durchschlagender Erfolg in dieser schwierigen Frage sind aber doch kaum denkbar ohne eingehenderes Studium der Bedingungen, von denen es hauptsächlich abhängt, ob ein vorhandenes Schlagwetter zur Entflammung kommt oder nicht. Man ist heute noch keineswegs im klaren über den Anteil der einzelnen Faktoren, der Temperatur, des Druckes, der Zusammensetzung des Schlagwetters, und für die Wissenschaft bleibt noch viel Arbeit übrig.

Jeder Entflammung von Schlagwettern oder von Kohlenstaub liegt ein chemischer Vorgang zugrunde, und zwar eine Oxydation verbrennlicher Substanz durch den Luftsauerstoff. Im allgemeinen wird bei jeder Oxydation Wärme frei, eine besonders große Menge aber bei der Verbrennung von Methan zu Kohlensäure und Wasser. Ist genügend Sauerstoff anwesend, dann erfolgt die Oxydation des Methans nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Methan}}{CH_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2\,O_2} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O} + 213{\cdot}5 \text{ Kal.}$$

Diese Gleichung besagt, daß auf je 16 *g* vorhandenen Methans 44 *g* Kohlensäure und 36 *g* Wasserdampf, außerdem aber 213·5 Wärmeeinheiten frei werden, von denen, wie bekannt, jede 1 *kg* Wasser um 1° C zu erwärmen vermag. Infolge dieser verhältnismäßig sehr hohen Wärmeentwicklung kann die Geschwindigkeit der Oxydation des Methans sich fortwährend steigern, bis der Vorgang das charakteristische Gepräge einer Explosionserscheinung annimmt.

Ähnlich liegt der Fall mit dem leicht entzündlichen, feinen, als luftschwebende Wolke verteilten Kohlenstaube. Ist hinreichend Luftsauerstoff zugegen, so erfolgt die Oxydation der Kohle nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Auch hierbei wird viel Wärme frei, und zwar auf jedes Kilogramm Kohlenstaub etwa 7000 Wärmeeinheiten. Während wir für verbrennliche Gasmischungen, namentlich Methan-Luftgemenge, eine Gesetzmäßigkeit kennen, wonach mit je 10° Temperaturerhöhung die Verbrennungsgeschwindigkeit der Gasmasse auf das Doppelte steigt, entzieht es sich unserer Kenntnis, in welchem Grade die Verbrennung von Kohlenstaub-Luftgemengen durch

die von der Oxydation selbst entwickelte Wärme beschleunigt wird. Der chemische Reaktionsvorgang zwischen einem festen Körper mit relativ großer Oberfläche, wie Kohlenstaub, und einer Luftmasse, in welcher er mehr oder minder regelmäßig verteilt schwebt, ist jedenfalls sehr verwickelt.

Aber auch die Verbrennung von Methan-Luftmischungen ist keineswegs so einfach, wie es nach der oben gegebenen chemischen Reaktionsgleichung aussieht.[1]) Wir müssen hier eine Erscheinung zur Sprache bringen, die gerade für Kohlengruben Bedeutung hat, weil hier jede beliebige Konzentration der Luft an Methan herrschen kann, von fast reiner Luft mit nur Spuren von Methan an bis zu fast reinem Methan, diese an Örtlichkeiten mit Schlagwetteranhäufung, jene an den Grenzen solcher Anhäufung mit der durch ausgiebige Ventilation schlagwetterfrei gehaltenen Grubenluft. Nicht jede Konzentration von Methan mit Luft ist entzündlich, wenigstens nicht unter den Bedingungen, mit denen wir hier zu rechnen haben. Für jedes reaktionsfähige Gasgemenge hat man bestimmte obere und untere Grenzwerte des Mischungsverhältnisses mit Luft gefunden, zwischen denen Entzündung des Gasgemenges herbeigeführt werden konnte, außerhalb derer sie ausblieb. Diese Grenzen, Explosionsgrenzen genannt, sind feststehende, wenn auch zunächst nur für die gewählten Versuchsbedingungen geltende, dann aber so scharfe, daß schon eine kleine Verschiebung der Konzentration des verbrennlichen Anteils ein Gasgemisch zu einem schwer- oder gar nicht entflammbaren machen kann. So zum Beispiel fand *Bunsen:*

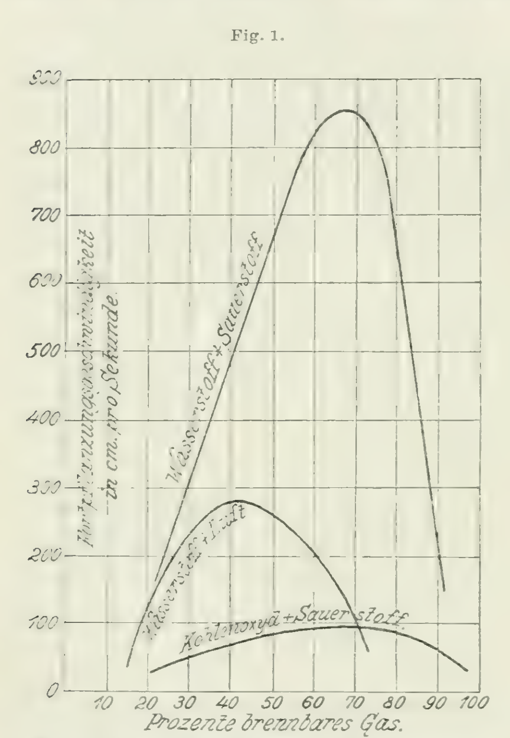
Bestandteile des Gasgemenges	Unverbrennlich	Verbrennlich
	in Volumprozenten	
Wasserstoffknallgas	8·72	9·66
Sauerstoff	91·28	90·34

Das den Sauerstoffüberschuß enthaltende Gasgemenge büßte hiernach seine Verbrennlichkeit erst dann ein, wenn der Knallgasgehalt auf 8·72 Volumprozent herabgesunken war, erlangte sie aber schon wieder bei einem Knallgasgehalt von 9·66 Volumprozent. Für die uns hier speziell interessierenden Methan-Luftgemische sind die Explosionsgrenzen von *Bunte* und *Eitner* zu 6·2 bis 12·7 Volumprozent Methan gefunden worden. Methan-Luftmischungen mit weniger als 6·2 Volumprozent oder mit mehr als 12·7 Volumprozent sind also nicht explosibel, wenigstens nicht unter den von den genannten Forschern gewählten Versuchsbedingungen, die sich indessen nicht so weit von den praktisch vorliegenden entfernen, daß jene Zahlen ihren Wert für die Schlagwetterforschung verlören.

[1]) Von einer unvollständigen Verbrennung des Methans zu Kohlenoxyd wird zunächst abgesehen.

Eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinung der Explosionsgrenzen hat *Michelson* gegeben, indem er folgende Versuchsreihe anstellte. Er maß die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Verbrennung in einem Gasgemisch fortzupflanzen vermag. Er ließ zu diesem Zwecke das explosible Gasgemisch aus einer feinen Öffnung mit einer Geschwindigkeit ausströmen, die gerade das Zurückschlagen der Flamme des entzündeten Anteils verhinderte. Bei dieser Versuchsanordnung ist das brennende Gas von dem nicht entzündeten durch eine kegelförmige Fläche im Innern der Flamme deutlich abgegrenzt. *Michelson* photographierte die Flamme und vermochte aus dem Bilde mit großer Schärfe den Inhalt der kegelförmigen Verbrennungsfläche abzuleiten und daraus die in der Zeiteinheit durchströmende Gasmenge zu berechnen. Es fand sich, daß Hand in Hand mit einem ungleichen Mischungsverhältnis zweier reaktionsfähiger Gase auch eine verschiedene Verbrennungsgeschwindigkeit geht. Diese wuchs nahezu proportional dem Gehalte an brennbarem Gase bis zu einem Maximum, um von diesem ab gerechnet wieder proportional kleiner zu werden. Das Diagramm der aufgedeckten Beziehung (Fig. 1), wie sie für die drei explosiblen Mischungen Wasserstoff + Sauerstoff, Wasserstoff + Luft, Kohlenoxyd + Sauerstoff ermittelt wurde, wird von zwei nahezu geraden Linien gebildet. Als Ordinaten sind die jeweils beobachteten Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Verbrennung, als Abszissen der Prozentgehalt der Mischung an brennbarem Gase eingetragen. Das Maximum der Fortpflanzungsgeschwindigkeit wurde durchweg bei einem etwa 10 Volumprozent betragenden Überschusse an brennbarem Gase erreicht. Wurde dieser Überschuß größer, dann nahm die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung wieder ab und wurde schließlich so klein, daß überhaupt keine Explosion mehr wahrgenommen werden konnte.

Fig. 1.



Beziehung zwischen Konzentration des verbrennlichen Anteils in einer Gasmischung und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung.

Ganz die gleichen Verhältnisse kehren bei Methan-Luftgemischen wieder. Wählt man als Versuchsmischung ein Methan-Luftgemenge mit nur

4 Volumprozent Gehalt an Methan, so bleibt die Entzündung durch Flamme, Funken, Sprengschuß, im allgemeinen aus, nicht etwa darum, weil es an der zur Verbrennung nötigen Menge Luftsauerstoff mangeln könnte — es herrscht im Gegenteil Überschuß daran — oder weil etwa die große Menge mitanwesenden unbrennbaren Stickstoffs stört, oder vielleicht die Zündquelle nicht heiß genug war, oder nicht lange genug wirkte, sondern weil die Geschwindigkeit, mit welcher die an der Zündstelle erfolgte Entzündung sich in der Gasmasse ausbreitet, derart gering ist, daß die durch die chemische Umsetzung des Methans im Bereiche der Zündquelle erzeugte Wärme, so beträchtlich sie an sich ist, gering bleibt gegenüber dem unvermeidlichen Wärmeverlust infolge Leitung oder Strahlung. Bei einem Gehalte des Gasgemenges von etwa 9—9·5 Volumprozent Methan erlangt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der chemischen Umsetzung, von der Zündstelle an gerechnet, ihr Maximum, was praktisch darin zum Ausdruck kommt, daß dieses Mischungsverhältnis durch die üblichen Zündmittel, elektrischen Funken oder glühenden Draht, am leichtesten zur Explosion kommt. Nicht nur an der Zündstelle erfolgt die Oxydation des Methans mit größter Geschwindigkeit, sondern an jedem Punkte der Gasmasse, der von der rasch fortschreitenden Wärmewelle getroffen wird. In bezug auf zerstörende Wirkung kann ein Schlagwetter von solcher Konzentration an Methan alle anderen übertreffen, weil eben die Explosion sich in einem Minimum von Zeit vollzieht.

Überhaupt erweist sich die Geschwindigkeit der Umsetzung des Methans mit dem Sauerstoff der Luft als der springende Punkt, als das entscheidende Moment in der ganzen vorliegenden Frage.

Alle Umstände, welche chemische Reaktionen in ihrer Geschwindigkeit zu beeinflussen vermögen, sind von maßgebender Bedeutung für die Geschwindigkeit des hier betrachteten Vorganges. Die Forschung hat daher schon seit den achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts auf möglichst sorgfältige Erkennung und Berücksichtigung derartiger Einflüsse Wert gelegt. Zu solchen Bedingungen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit steigern und infolgedessen eine Entzündung explosibler Gemenge begünstigen, gehören in erster Linie Erhöhung der Temperatur des entzündlichen Gemenges, ferner Steigerung des Druckes, unter dem das Gasgemenge steht, namentlich wenn jene plötzlich erfolgt, und schließlich eine Klasse von spezifisch wirkenden Reaktionsbeschleunigern, die man unter dem Namen der Katalysatoren zusammengefaßt hat, deren Wesen, soweit es bis jetzt überhaupt erforscht ist, weiter unten auseinandergesetzt wird. Alle diese Faktoren können im einzelnen oder, was sich in der Praxis am häufigsten ereignen wird, gemeinschaftlich an einer Beschleunigung der Methanumsetzung zu Kohlensäure und Wasser beteiligt sein.

Hohe Temperatur als begünstigendes Moment der Schlagwetterzündung.

Was zunächst den Einfluß einer Temperaturerhöhung anlangt, so beschleunigt diese ganz allgemein chemische Umsetzungen jeder Art. Hier-

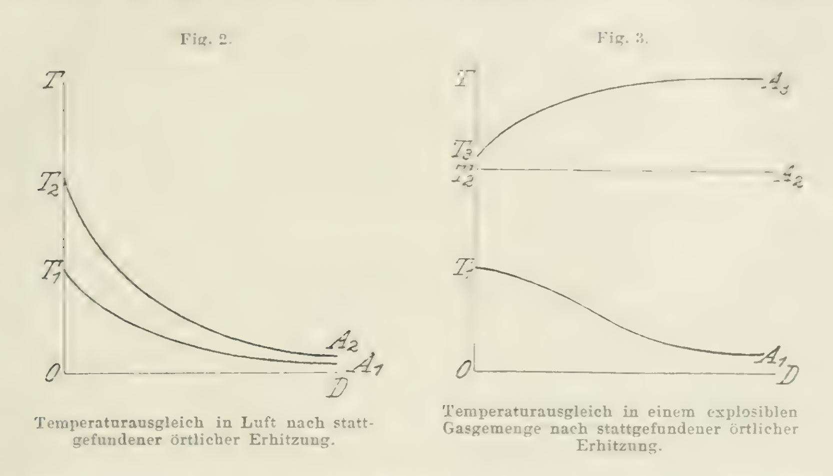
von macht keine Ausnahme die Vereinigung von Methan mit Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser, eine Umsetzung, die auch schon bei den in der Grube vorkommenden Temperaturen verläuft, wenngleich kaum nachweisbar wegen ihrer fast unmerklichen Langsamkeit. Wird ein derartiges Gasgemenge, welches also schon bei gewöhnlicher Temperatur als nicht völlig reaktionslos anzusehen ist, an irgend einer Stelle, sei es auf dem üblichen Wege der Zündung, sei es durch einen Sprengschuß, so hoch erhitzt, daß die Wärmeentbindung der sich nun rasch beschleunigenden Umsetzung, auf die Zeiteinheit bezogen, überwiegt gegenüber dem Wärmeverlust infolge Leitung oder Strahlung, dann erfolgt die als Entzündung des Gasgemenges bezeichnete Flammenerscheinung. Die hierzu erforderliche Temperaturhöhe wird als Entzündungstemperatur bezeichnet. Ob ein örtlich erhitztes Gasgemenge in seiner ganzen Masse auf die Entzündungstemperatur gelangt, hängt im wesentlichen von der Intensität der Wärmequelle ab, welche die Umsetzung eingeleitet hat. Durch eine Überlegung wollen wir diese Abhängigkeit der Entzündung von der Intensität einer Wärmequelle verständlich zu machen suchen.

Man denke sich in einem nur mit atmosphärischer Luft, ohne Zusatz von brennbarem Gase, erfüllten Raum von der Temperatur 0° C den Punkt O (Fig. 2) durch einen kleinen elektrischen Funken auf die Temperatur T_1 gebracht. Als Folge der örtlichen Erhitzung wird ein Wärmeausgleich eingeleitet werden, der von Schicht zu Schicht mit allmählich fallender, sich der ursprünglichen Temperatur von 0° C wieder nähernden Temperaturhöhe fortschreitet. Dieser Vorgang möge durch die Kurve $T_1 A_1$ versinnlicht werden, wobei auf der Ordinatenachse $O\,T$ die Temperaturen und auf der Abszissenachse $O\,D$ die Abstände der fortschreitenden Wärmebewegung gedacht sind.

An Stelle der atmosphärischen Luft sei nun in dem Raume ein explosibles Gasgemenge — zunächst noch nicht ein Methan-Luftgemenge, sondern etwa ein Wasserstoff-Luftgemenge — vorhanden, durch welches ein elektrischer Funken geschickt wird, der seiner geringen Stärke wegen keine Zündung und also auch keine Explosion hervorrufen möge, wohl aber eine chemische Reaktion einzuleiten befähigt ist. Die örtliche Temperatursteigerung durch den elektrischen Funken wird sich hier ebenfalls ausbreiten, indessen mit dem Unterschiede, daß das Temperaturgefälle, insbesondere in der Nachbarschaft des Funkens, geringer wird als in Luft, weil die hervorgerufene chemische Reaktion zwischen den Bestandteilen des Wasserstoff-Luftgemenges ihrerseits zu einer Wärmequelle wird. Diesen Vorgang gibt die Kurve $T_1 A_1$ (Fig. 3) wieder.

Sobald aber dem elektrischen Funken eine größere Intensität gegeben wird oder gar ein Sprengschuß mit seiner ungeheuren Hitze als Wärmequelle eingreift, können die bisher erörterten Verhältnisse eine wesentliche Änderung erfahren, zwar nicht mit Bezug auf den Vorgang in atmosphärischer Luft, wohl aber für das explosionsfähige Gasgemenge. In der atmosphärischen Luft findet nur eine stärkere örtliche Erhitzung statt: das

Temperaturgefälle wird gleichfalls größer, etwa der Kurve $T_2 A_2$ (Fig. 2) entsprechend. In dem Wasserstoff-Luftgemenge dagegen wird die chemische Umsetzung der Bestandteile gemäß der höheren Temperatur der anregen-



Temperaturausgleich in Luft nach stattgefundener örtlicher Erhitzung.

Temperaturausgleich in einem explosiblen Gasgemenge nach stattgefundener örtlicher Erhitzung.

den Wärmequelle eine lebhaftere werden und das Temperaturgefälle in dem Sinne beeinflussen, daß dieses um so kleiner wird, je lebhafter sich die chemische Reaktion vollzieht. Es bietet keine Schwierigkeit, sich den Fall zu denken, daß das Temperaturgefälle gleich Null wird, daß also die sich ausbreitende Wärmebewegung ihre Temperatur beibehält. Diese Möglichkeit veranschaulicht die Kurve $T_2 A_2$ (Fig. 3). Eine noch höhere Temperatur der Zündstelle wird eine so lebhafte Wärmeentwicklung auch von seiten der ausgelösten chemischen Reaktion erzeugen, daß die Temperatur der sich fortpflanzenden Wärmebewegung weder abnimmt noch konstant bleibt, sondern vielmehr noch weiter anwächst, wie dies die Kurve $T_3 A_3$ andeutet. Man begreift leicht, daß eine in ihrer Temperatur abnehmende Wärmebewegung eine vollständige Umsetzung des explosiblen Gasgemenges nicht zur Folge haben kann, wohl aber eine in ihrer Temperatur sich steigernde Wärmebewegung. Die Temperatur T_2, welche durch eine Wärmemenge konstanter Temperatur erzeugt wird, bildet in dieser Hinsicht eine Art Grenze und entspricht dem, was unter Entzündungstemperatur zu verstehen ist.

Über den Betrag dieser Größe OT_2, wie hoch, mit anderen Worten, die Entzündungstemperatur für ein gegebenes explosionsfähiges Gasgemenge anzunehmen und welche Zeit erforderlich ist, um sie zu erreichen, können vorstehende Darlegungen nichts aussagen, weil darin weder eine präzise Angabe über die Intensität der auslösenden Wärmequelle gegeben wird, noch die Natur des explosiblen Gasgemenges, namentlich nicht des uns vorzugsweise interessierenden Gemisches von Methan und Luft, zum Ausdruck kommt.

Die Entzündungstemperatur für die Mehrzahl der bisher geprüften Gase verschiedenster Beschaffenheit, insbesondere Wasserstoff, Kohlenoxyd,

auch Methan, mit Luft liegt zwischen 500 und 700° C. Es ist bemerkenswert, daß keine großen Unterschiede in bezug auf die Höhe der Entzündungstemperatur beobachtet wurden, so sehr man auch die Versuchsbedingungen abänderte und obwohl einzelne dieser Bedingungen auf die Geschwindigkeit der Umsetzung von beträchtlichem Einflusse waren. Besonders wichtig war die Erkenntnis, daß Beimischungen von unbrennbaren Gasen, wie Stickstoff, Kohlensäure oder auch Zusatz eines Überschusses von einem beteiligten Gase die Entzündungstemperatur nur um wenige Grade veränderten, so daß das angegebene Temperaturgebiet von 500 bis 700° C auch die Entzündungstemperaturen mit Luft stark verdünnter explosibler Gasgemische umfaßt.

Zuweilen beobachtet man bei Gasmischungen schwierige Entzündbarkeit, und man ist dann geneigt, dies Verhalten auf eine ungewöhnlich hohe Entzündungstemperatur zurückzuführen. Ein absolut trockenes Kohlenoxyd-Sauerstoffgemenge beispielsweise kann, nach *Dixon*, durch keinen noch so kräftigen Funken entzündet werden. Die Ursache liegt nicht etwa darin, daß das genannte Gemisch an sich reaktionslos wäre oder daß seine Entzündungstemperatur überaus hoch läge — sie fällt vielmehr in die angegebenen Grenzen von 500 bis 700° C —, sondern es erklärt sich jene Tatsache aus dem Umstande, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit der Reaktion

$$\underset{\text{Kohlenoxyd}}{2\,CO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2}$$

unter den Verhältnissen einer lokalen Erhitzung bei weitem zu gering ist, als daß eine explosionsartige Verbrennung eintreten könnte.

Eine ähnliche Erscheinung zeigen auch die uns hier beschäftigenden Methan-Luftgemische, deren Entzündungstemperatur von *Mallard* und *Le Chatelier* zu etwa 650° C ermittelt wurde. Da nämlich die Reaktion

$$\underset{\text{Methan}}{CH_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2\,O_2} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasserdampf}}{2\,H_2O}$$

bei der Temperatur von 650° C noch eine sehr mäßige Geschwindigkeit besitzt, so würde, trotz fortgesetzter Einwirkung einer Temperatur von jener Höhe, das Methan nicht explosionsartig verbrennen, wenn nicht besagte Erwärmung zugleich Nebenreaktionen auslöste, die zum Teil mit so großer Geschwindigkeit verlaufen, daß in bezug auf das Endergebnis auch der Hauptvorgang dadurch beschleunigt wird. Es zerfällt nämlich bei Temperaturen von mehr als 250° C das Methan nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Methan}}{CH_4} \rightleftarrows \underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2\,H_2}$$

in Kohlenstoff und Wasserstoff, und zwar handelt es sich hier, was durch die entgegengesetzt gerichteten Pfeile angedeutet werden soll, um einen Gleichgewichtszustand zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Methan, der, nach den Untersuchungen von *Mayer* und *Altmayer*, sehr stark von der Temperatur beeinflußt wird. Je höher die Temperatur, um so mehr ver-

schwindet an Methan, um so mehr reichert sich das ursprünglich reine Methan an Wasserstoff an. Bei 850° C zum Beispiel wäre nur noch etwa 1% Methan in dem Gasgemenge vorhanden, wenn nicht schon viel eher, nämlich bei 650° C, der freigewordene Wasserstoff die explosionsartige Verbrennung des Methans mit dem Luftsauerstoff herbeiführte.

Wie aber jede chemische Umsetzung mehr oder weniger Zeit beansprucht, so kann auch der geschilderte Vorgang der Bildung und Verbrennung des Wasserstoffs und in weiterer Folge derjenige der Explosion des noch vorhandenen Methans bei der Temperatur von 650° C nicht augenblicklich verlaufen.

Nach den Untersuchungen von *Mallard* und *Le Chatelier* brauchte ein Methan-Luftgemisch, welches durch ein auf 650 bis 660° C erhitztes Porzellanrohr hindurchgeleitet wurde, etwa 10 Sekunden zur Entflammung, obwohl unter genau den gleichen Bedingungen Gemische anderer Gase mit Luft — es wurden zum Vergleich Wasserstoff sowie feuchtes Kohlenoxyd herangezogen — praktisch augenblicklich verpufften. Diese Zeit, die bis zur Entzündung des Methans verstrich, wurde kürzer mit steigender Temperatur des Ofens und hierdurch bewirkter Beschleunigung der vorerwähnten Reaktion; aber erst bei 1000° C war die Entzündung des Methans eine so schnelle, daß sie auf gleiche Stufe mit derjenigen der Vergleichsgase bei viel niedrigerer Temperatur gestellt und von den genannten Forschern als augenblickliche bezeichnet werden konnte.

Neuere Untersuchungen bestätigen diese eigentümliche Reaktionsverzögerung bei der Verbrennung von Methan. Versucht man beispielsweise, Methan-Luftgemische durch einen elektrisch glühenden Platindraht zur Entzündung zu bringen, dann macht man die Erfahrung, daß die Stromstärke bedeutend höher gewählt werden muß, als wenn es sich um die Entzündung von Wasserstoff-Luftmischungen oder sonstigen verbrennlichen Gasgemengen handelt.

Die Erscheinung der Reaktionsverzögerung bei Methan ist derart ausgeprägt, daß schon ein Zusatz von nur 10% Methan zu entzündlichen Gas-Luftgemischen deren Entzündung merklich zu verzögern vermag — eine Wirkung, die von weit größeren Mengen unbrennbarer Gase, wie Stickstoff, Kohlensäure, nicht in solchem Grade ausgeübt wird. Umgekehrt kann Methan-Luftgemischen ein beträchtlicher Zusatz von entzündlichen Gasen, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd gegeben werden, ohne daß die Eigentümlichkeit der Entzündungsverzögerung gänzlich schwindet. Erst wenn Methan und Wasserstoff in annähernd gleicher Konzentration vorhanden sind, beispielsweise im Leuchtgase, wo auf 40% Methan rund 40% Wasserstoff kommen, ist jenes Phänomen praktisch aufgehoben.

Die Entzündungsverzögerung des Methans kann in bezug auf die Schlagwettergefahr als eine Art Sicherheitskoeffizient angesehen werden. Wenn aber dieser Vorteil durch den Einfluß sehr hoher Temperaturen wieder verloren geht, so wird es von Wichtigkeit sein, die Temperaturhöhen kennen zu lernen, mit welchen man bei Sprengschüssen zu rechnen hat.

Die bei der Detonation von Sprengstoffen freiwerdende, im ersten Augenblick auf die nächste Umgebung des Sprengschusses begrenzte Wärmemenge vermag in der Sprengschußflamme Temperaturhöhen von mehreren tausend Grad zu erzeugen. Eine solche Größenordnung besitzt auch die Temperatur, auf welche unter Umständen ein Schlagwettergemenge durch die heißen Explosionsprodukte des Sprengstoffes kommen kann. Die Entzündungstemperatur des Methans wird dann weit überschritten. Diese Überschreitung wird naturgemäß um so geringer sein, je geringere Temperaturhöhen die Sprengschußgase erreichen. Daß bei solcher Sachlage nicht jeder Sprengschuß das Schlagwettergemenge zündet, hängt wesentlich mit der im allgemeinen ungemein kurzen Dauer der Sprengschußflamme zusammen, derart, daß das Schlagwettergemenge überhaupt nicht Zeit hat, in seiner ganzen Masse auf die Entzündungstemperatur des Methans zu gelangen, oder wenn diese Temperatur örtlich überschritten wird, die Überschreitung zu gering ist, um die zur Entzündung des Methans führende chemische Reaktion genügend beschleunigen zu können. Die Dauer von Sprengschußflammen, als eines die Schlagwetterzündung unter Umständen begünstigenden Momentes, soll uns später beschäftigen; hier handelt es sich zunächst nur um die in Frage kommenden Temperaturhöhen.

Man hat sich viel Mühe gegeben, die mit Explosionsvorgängen Hand in Hand gehenden Temperatursteigerungen auf irgend eine zuverlässige Weise zu messen; aber selbst unsere empfindlichsten pyrometrischen Hilfsmittel lassen im Stich, sobald es sich um sehr schnell aufeinander folgende Temperaturänderungen handelt. Aus diesem Grunde ist man über die Höhe der bei Sprengschüssen auftretenden Höchsttemperaturen durchaus im unklaren. Man zweifelt nicht, daß sie höher sind, als unsere Instrumente anzeigen; aber sicherlich sind sie auch niedriger, als sich aus gewissen Rechnungen ergibt, die nur unter der Bedingung zu Ende geführt werden können, daß man von Wärmeverlusten durch Strahlung und Leitung, von der Arbeitsleistung der Gase durch Ausdehnung und anderen ihrer Größe nach unbestimmten, temperaturerniedrigenden Einflüssen absieht. Immerhin gewähren derartige, teils experimentelle, teils rechnerische Methoden einen Anhalt über die Höhe der bei Sprengschüssen auftretenden Maximaltemperaturen.

Bemerkenswert dürfte die Art sein, wie *Vieille* sich Kenntnis von jenen Temperaturen zu verschaffen suchte. Er ließ den Schuß durch enge Kanäle in Platin oder einem anderen schwer schmelzbaren Metalle hindurchschlagen und stellte den Umfang der eingetretenen Abschmelzerscheinungen fest. Der Sprengstoff befand sich in einer kleinen, stählernen Bombe, die einen seitlichen Ansatz zur Aufnahme eines durchbohrten Metallzylinders trug. Dieser Probezylinder von 40 *mm* Höhe und 22 *mm* Dicke besaß einen mittellinigen Kanal von 1 *mm* Weite, durch welchen die heißen Explosionsgase sofort nach dem Schusse ihren Weg ins Freie nahmen. Der Zylinder wurde hierauf sorgfältig gereinigt und gewogen. In der Gewichts-

abnahme, welche je nach der Eigenart des betreffenden Sprengstoffs und der gewählten Ladung bis zu mehreren Prozenten betragen konnte, hatte man ein Maß für die gesuchte thermische Intensität der Explosionsgase. Unter sonst gleichen Verhältnissen verloren die Probezylinder am meisten bei Sprengmitteln mit hohem Nitroglyzeringehalt, wie zum Beispiel Nitroglyzerin selbst, Sprenggelatine, Dynamit. Es steht dies im Einklange mit anderen Erfahrungen mit den genannten Sprengstoffen.

Ein zweiter experimenteller Weg zur Erlangung eines Anhalts über die Höhe der bei Explosionsvorgängen auftretenden Temperaturen ist vor kurzem von *Nernst* gewiesen worden. Man stellt analytisch fest, wieviel einer chemischen Verbindung, die bei ihrer Bildung aus den Elementen Wärme verbraucht, zum Beispiel von Stickoxyd (NO) aus Stickstoff (N_2) und Sauerstoff (O_2), sich bei einer Explosion, etwa von Wasserstoffknallgas in Gegenwart von Luft, bildet. Stickstoff und Sauerstoff vereinigen sich zu Stickoxyd nur unter Zufuhr von Wärme nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Stickstoff}}{N_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} + 43{,}2\ \text{Kal.} \rightleftarrows \underset{\text{Stickoxyd.}}{2\,NO}$$

Die entgegengesetzt gerichteten Pfeile besagen auch hier wieder, daß nicht aller Stickstoff und Sauerstoff in Stickoxyd umgewandelt wird, sondern immer nur ein Teil nach Maßgabe der Menge zugeführter Wärme, daß sich also ein Gleichgewichtszustand ausbildet, der von der Temperaturhöhe abhängt. Je höher die Temperatur, um so mehr NO ist in dem Gasgemenge existenzfähig; sinkt die Temperatur, dann zerfällt ein Teil des entstandenen NO wieder in N_2 und O_2. Kühlt man aber das Gasgemenge plötzlich ab, dann kann man es erreichen, daß nahezu dasselbe Gleichgewicht erhalten bleibt, welches bei der hohen Temperatur bestand, und durch chemische Analyse läßt sich die Konzentration des Stickoxyds ermitteln. Für ein Gemisch von 120 Teilen Knallgas auf 100 Teile Luft fand *Finckh* 2·3% Stickoxyd; die Explosionstemperatur konnte daraus zu 2400° C berechnet werden. Kennt man, um das Gesagte zusammenzufassen, die thermodynamische Beziehung zwischen Temperaturhöhe und Konzentration einer endothermischen Verbindung, die mit ihren noch unverbundenen Elementarbestandteilen im Gleichgewichte steht — diese Beziehung ist bereits in einer Reihe von Fällen bekannt — und wählt man die Versuchsbedingungen außerdem so, daß sich das Gleichgewicht nach dem Schusse, während der Periode der Abkühlung der Explosionsprodukte auf die für die analytische Untersuchung passende gewöhnliche Temperatur, nicht wesentlich verschiebt, dann sind alle nötigen Unterlagen für eine Berechnung der Temperatur, welche zum mindesten geherrscht haben muß, gegeben.

Man kann auch auf die Weise den gewünschten Anhalt gewinnen, daß man den Explosionsdruck und die Volumvergrößerung der an dem Explosionsvorgange beteiligten Stoffe mißt und hieraus die gesuchte Größe berechnet oder daß man die Explosionswärme bestimmt und

unter Zuhilfenahme gewisser Voraussetzungen über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme der Gase von der Temperatur auf letztere schließt. Auf diese Berechnungsweisen soll nicht näher eingegangen werden, weil sie mit erheblicher Unsicherheit behaftet sind. Namentlich die letztgenannte Berechnungsweise kann auf Zuverlässigkeit keinen Anspruch erheben, und man würde ihr wenig Interesse für den vorliegenden Gegenstand abgewinnen, wenn sie nicht in Frankreich maßgebend wäre für die Beurteilung von Sprengstoffen auf Schlagwettersicherheit. Wie schon bemerkt, hatten *Mallard* und *Le Chatelier* die Reaktionsverzögerung bei Methan entdeckt. Auf diese Beobachtung gestützt, kam die französische Schlagwetterkommission zu dem Schlusse, daß die rechnungsmäßige Explosionstemperatur eines Sprengstoffs 2200° C erreichen dürfe, daß also eine Überschreitung der Entzündungstemperatur des Methans um etwa 1500° C zulässig sei, ohne daß Schlagwetter einer bestimmten Zusammensetzung gezündet werden. Die Frage der schlagwettersicheren Sprengstoffe schien für Frankreich gelöst zu sein, als es gelang, Explosivstoffmischungen aufzufinden, deren rechnungsmäßige Explosionstemperatur unter der genannten, als zulässig erachteten Temperaturhöhe lag, und nachdem die dortige Bergbehörde vorgeschrieben hatte, nur solche Sprengstoffe im Kohlenbergbau zu verwenden.

Das Bestreben, bei Sprengstoffen für Kohlengruben deren Schlagwettersicherheit dadurch zu fördern, daß man für eine möglichst niedrige Temperatur der auftretenden Explosionsgase Sorge trägt, ist gewiß berechtigt, und man hat auch in solchen Ländern, wo die französische Auffassung von der entscheidenden Bedeutung der Explosionstemperatur für die Schlagwettersicherheit keinen Anklang gefunden hat, auf diesen Punkt sein Augenmerk gerichtet. Die Zusammensetzung unserer wichtigsten schlagwettersicheren Sprengstoffe ist so gewählt und die Bedingungen beim Schuß werden derart getroffen, daß möglichst viel von der durch den Explosionsvorgang verfügbar werdenden Energie zur Arbeitsleistung, sei es chemischer, sei es mechanischer, verbraucht wird, und daß möglichst wenig davon als die Temperatur steigernde, schädliche Wärme auftritt.

Eine allzu hohe Temperatur der Sprengschußgase wird offenbar schon dadurch vermieden, daß die Gesamtenergie des Sprengstoffs, in der Form von Wärme, als Explosionswärme, gemessen, sich in gewissen Grenzen hält, welche durch die praktische Leistungsfähigkeit des Sprengstoffs, die natürlich nicht unter ein erprobtes Maß sinken darf, gezogen werden. Nicht selten genügt schon eine Kenntnis der Explosionswärme, um zu beurteilen, ob der vorgelegte Sprengstoff schlagwettersicher sein werde oder nicht, und es gehört daher die Ermittlung jener Größe zu den ersten Aufgaben der Untersuchung.

Zur experimentellen Ermittlung der Explosionswärme bedient man sich allgemein des Explosionskalorimeters. Die explosive Umwandlung wird in einer mit elektrischer Zündvorrichtung versehenen, stark gebauten, stählernen Bombe vorgenommen. Letztere befindet sich in einem Wasser-

gefäß, dessen Temperatur mit Hilfe von Rührwerk und sehr empfindlichem Thermometer sowie einer guten Filzisolierung auf konstanter Höhe gehalten wird. Was man beobachtet, ist die durch den Explosionsvorgang verursachte Temperatursteigerung des Wassers. Diese, mit dem „Wasserwert" (einer bekannten Größe) des erwärmten Apparates multipliziert, ergibt die bei der Explosion frei gewordene Wärmemenge, die Explosionswärme des betreffenden Sprengstoffs.

Ein zweites Mittel, die bei der Detonation von Sprengstoffen freiwerdende Wärme zu verringern, um einer allzu hohen Temperatursteigerung der Sprengschußgase vorzubeugen, besteht darin, den Sprengstoffen Substanzen einzuverleiben, welche bei ihrer Zerlegung in einfachere Bestandteile viel Wärme verbrauchen. Zu derartigen Substanzen gehören vorzugsweise die kristallwasserhaltigen anorganischen Salze, wie Soda, Alaun, Magnesiumsulfat. Dynamite mit solchen Zusätzen sind die „Wetterdynamite", als schlagwettersichere Sprengstoffe im Jahre 1887 von *Müller* und *Aufschläger* vorgeschlagen. Der Zusatz von Salz zum Sprengstoff pflegt sehr hoch bemessen zu sein; nach einem englischen Patente soll 15—65 % Salz mit mindestens 5 Molekülen Kristallwasser den nitroglyzerinhaltigen oder anderen Nitrosprengstoffen zur Erhöhung der Sicherheit beim Gebrauch in Schlagwettergruben zugesetzt werden. Eine sehr sorgfältige Vermischung des Dynamits mit dem kristallwasserhaltigen Salze ist Hauptbedingung. Um diese zu erzielen, wird das Salz sehr fein gemahlen, dann mit dem ebenfalls fein gemahlenen, völlig trockenen Aufsaugemittel für Nitroglyzerin vermengt und die Mischung mit dem Nitroglyzerin in dünnem Strahle unter häufigem Umrühren versetzt. Wenn die Masse einheitliche Beschaffenheit gewonnen und das Nitroglyzerin so vollständig aufgenommen hat, daß sie sich trocken anfühlt, wird sie durch Siebe gedrückt und schließlich in Patronenform gebracht. Ein in Belgien noch heute viel gebrauchter Wetterdynamit, Grisoutite II genannt, hat folgende Zusammensetzung:

Nitroglyzerin	44	Teile
Glaubersalz (mit 10 Mol. Kristallwasser) . . .	44	„
Holzmehl	12	„

Die Explosionswärme dieses Sprengmittels, auf 1 *kg* desselben bezogen, beträgt nur etwa 500 Wärmeeinheiten, und seine Explosionstemperatur berechnet sich zu etwa 1300° C, ist also überaus niedrig im Verhältnis zu derjenigen anderer, nach einem anderen Typus konstruierter, viel gebrauchter Sprengstoffe für Schlagwettergruben. Nichtsdestoweniger läßt die Sprengstoffklasse der Wetterdynamite hinsichtlich Schlagwettersicherheit zu wünschen übrig, was vielleicht darin seinen Grund hat, daß eine völlige Zerlegung der beigemengten Salze und eine entsprechende tatsächliche Ermäßigung der entwickelten Wärme anscheinend nicht eintritt. Da auch die Sprengkraft verhältnismäßig gering ist, wie der hohe Gehalt an Mineralsubstanz schon vermuten läßt, so haben die Wetterdynamite den Wettbewerb mit neueren schlagwettersicheren Sprengstoffen auf die Dauer nicht

auszuhalten vermocht und sind zumeist aus dem Betriebe der deutschen Kohlengruben wieder verschwunden.

Eine zweite Gruppe von schlagwettersicheren Sprengstoffen verdankt ihren verhältnismäßig hohen Grad von Schlagwettersicherheit dem Umstande, daß sie als vorwiegenden Bestandteil Ammoniumnitrat enthalten. Ammoniumnitrat $NH_4 . NO_3$, eine sauerstoffreiche Substanz, ist für sich allein nur schwierig zur Detonation zu bringen; aber in inniger Mischung mit verbrennlichen Stoffen gelangt sie vollkommen zur Detonation und entwickelt hierbei relativ wenig Wärme. Alle in den französischen Kohlengruben verwendeten Sicherheitssprengstoffe sind nach diesem Typus zusammengesetzt. Ein Beispiel für solche schlagwettersicheren Sprengstoffe ist das Sprengmittel Favier II, bestehend aus

Ammoniumnitrat	77·6	Teile
Dinitronaphtalin	2·4	„
Salmiak	20·0	„

Hinsichtlich Explosionswärme und Explosionstemperatur unterscheiden sich die Sprengstoffe dieser Gruppe nur wenig von denen der vorgenannten. Ein besonderer Vorteil ist ihre Unempfindlichkeit gegen Stoß und Reibung; auch Funken oder Flammen verursachen, solange nicht andere Sprengstoffe dabei beteiligt sind, keine Explosionsgefahr. Als Nachteil ist die hygroskopische Eigenschaft des Ammoniumnitrats hervorzuheben. Diese schlagwettersicheren Sprengstoffe müssen daher besonders gut verpackt sein und dürfen nicht lange in feuchten Kohlengruben lagern; anderenfalls nehmen sie Feuchtigkeit auf und verlieren ihre Explosionsfähigkeit. Schon bei deren Herstellung muß ihre Hygroskopizität berücksichtigt werden. Man geht in der Weise vor, daß man die einzelnen Bestandteile gut trocknet, dann in Kollergängen oder anderen geeigneten Maschinen fein mahlt. Das Mahlgut wird zunächst mit der Hand, dann in Mengtrommeln innig miteinander vermischt, hierauf nochmals bei etwa 60° C getrocknet, gesiebt und in Papierhülsen patroniert. Die fertigen Patronen werden zum Schutze gegen Feuchtigkeit entweder mit Zinnfolie beklebt oder mit Paraffin oder Ceresin imprägniert, indem man sie in ein Bad aus diesen, im Schmelzflusse befindlichen Substanzen eintaucht.

In einer dritten Klasse schlagwettersicherer Sprengstoffe sind die sauerstoffabgebenden und verbrennlichen Bestandteile in solchem Mengenverhältnis miteinander vermischt, daß die Verbrennung während der Detonation keine vollkommene ist, vielmehr auf Zwischenstufen stehen bleibt und dementsprechend weit weniger Wärme frei wird als bei völliger Oxydation der Bestandteile. In den Schußgasen dieser Art Sprengstoffe treten nicht nur, wie sonst, Kohlensäure, Wasserdampf und Stickstoff auf, sondern auch Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan, also brennbare Gase und darunter bemerkenswerterweise gerade dasjenige Gas, welches den Hauptbestandteil der Schlagwetter bildet. Wir werden später sehen, in welcher Weise dieser Umstand die Frage der Schlagwettersicherheit von Spreng-

stoffen berührt. Der bekannteste, hierhergehörige schlagwettersichere Sprengstoff ist der Kohlenkarbonit von der Zusammensetzung:

Nitroglyzerin	25	Teile
Kaliumnitrat	34	„
Bariumnitrat	1	Teil
Getreidemehl	38·5	Teile
Holzmehl	1	Teil
Soda	0·5	Teile

Dieser Sprengstoff sieht grauweiß aus und bildet eine zusammenhängende, unter Druck leicht zerbröckelnde Masse, die infolge ihres Mehlgehalts nach Brotteig riecht. Zu seiner Herstellung werden die Nitrate und Mehle, nach voraufgegangener sorgfältiger Trocknung und feinster Vermahlung, miteinander gemischt. Die weitere Verarbeitung erfolgt in besonderen Mischmaschinen, wobei Nitroglyzerin in feinem Strahle in das durch Flügel umgerührte Mahlgut einfließt. Die fertige Masse wird in Patronen geformt. Der Kohlenkarbonit entwickelt bei seiner Detonation beträchtlich mehr Wärme als die vorgenannten Gruppen von schlagwettersicheren Sprengstoffen; seine berechnete Explosionstemperatur übersteigt die von *Mallard* und *Le Chatelier* durch ihre Untersuchungen über die Entzündung von Methan-Luftgemischen gezogene obere Grenze von 2200° C. Nichtsdestoweniger besitzt dieser Sprengstoff vor vielen anderen mit weit geringerer Explosionstemperatur den Vorzug sehr hoher Schlagwettersicherheit, der ihn für den Betrieb von durch Schlagwetter besonders gefährdeten Gruben unentbehrlich gemacht hat. Bis vor kurzem galt der Kohlenkarbonit als der schlagwettersicherste aller bekannten Sicherheitssprengstoffe, und erst infolge der weiter unten zu behandelnden getrennten Prüfung der Sprengstoffe gegen Methan- und Kohlenstaub-Luftgemenge ist man auf Sprengstofftypen aufmerksam geworden, die in bezug auf Kohlenstaubgefahr einen größeren Schutz bieten. Vielleicht könnte man als einen Nachteil des Kohlenkarbonits sowie der verwandten Sicherheitssprengstoffe der Karbonitgruppe ihre Empfindlichkeit gegen Reibung und Stöße ansehen, weswegen sie einer sorgsamen Behandlung bedürfen; auch unterliegen sie dem Gefrieren in der kalten Jahreszeit infolge ihres Gehalts an Nitroglyzerin.

Hoher Druck als begünstigendes Moment der Schlagwetterzündung.

Bisher haben wir uns mit dem begünstigenden Einflusse hoher Temperatur auf den Zündungsvorgang bei Schlagwettern und Kohlenstaub-Luftgemengen beschäftigt und andere mitwirkende Umstände außer Betracht gelassen. Nun ist aber aus allgemeiner Erfahrung bekannt, daß Druck die Rolle der Temperatur bis zu einem gewissen Grade zu übernehmen vermag. Insbesondere beschleunigt eine Steigerung des Druckes chemische Reaktionen unter der Voraussetzung, die auch bezüglich der Temperaturerhöhung gemacht werden mußte, daß die chemische Reaktion, um die es

sich handelt, schon bei mäßigem Drucke und gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, sei es auch nur mit unmerklicher Geschwindigkeit.

In bezug auf den uns hier beschäftigenden Gegenstand kennt man eine Reihe von Tatsachen, die übereinstimmend beweisen, daß ein explosibles Gasgemenge leichter zur Entzündung kommt, wenn es unter Druck steht. Zunächst wäre eine Beobachtung aus der Azetylenindustrie anzuführen, welche besonderes Interesse dadurch gewinnt, daß sie den Einfluß von Druckerhöhung auf ein einheitliches explosibles Gas, nicht Gasgemenge mit Luft, dartut, dann aber auch, weil sie lehrt, wie leicht anscheinend gleichgültige Bedingungen die Auslösung von Explosionsvorgängen begünstigen können. Als das Azetylen als Beleuchtungsmittel aufkam, versuchte man seine Aufspeicherung im komprimierten Zustande, ohne die Gefahr zu ahnen, welche das komprimierte Gas darbot. Die immer häufiger auftretenden Explosionsunfälle veranlaßten schließlich eine Untersuchung der Angelegenheit durch die auf dem Gebiete der Explosionserscheinungen besonders erfahrenen Forscher *Berthelot* und *Vieille*. Es zeigte sich, daß gasförmiges Azetylen durch einfaches Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke nicht zur Explosion kommt, wohl aber dann, wenn der Druck auf das Doppelte oder Dreifache erhöht wird.

Auch Schlagwettergemenge werden leichter entzündlich, wenn sie unter erhöhtem Drucke stehen, wie dies in tiefen Kohlengruben naturgemäß der Fall ist. Schon ein ausnahmsweise hoher Barometerstand der Atmosphäre kann in gleicher Richtung wirksam sein. *Heise* hat einen elektrischen Funken von gleichbleibender Länge und Stärke durch ein entzündliches Schlagwettergemisch bei ungleichem Drucke, einmal bei atmosphärischem und sodann bei erhöhtem Drucke überspringen lassen. Hierbei zeigte sich deutlich, daß die Entzündungsgrenzen, von denen oben die Rede war, mit wachsendem Drucke sich nach derjenigen Seite der Mischungsverhältnisse verschoben, welche vorher schwieriger gezündet zu werden pflegte. Der Unterschied war so groß, daß er schon bei einer Steigerung des Druckes, die einer Schachtteufe von 700 bis 800 *m* entspricht, augenfällig wurde.

Druckverminderung, für sich allein betrachtet, wirkt entzündungserschwerend, und es bleibt schließlich die Explosionserscheinung aus, wenn der Druck, unter dem das sonst explosible Gasgemenge steht, geringer als ein bestimmter Grenzwert ist. Dieser Grenzwert des Druckes, unterhalb dessen eine Entzündung von Schlagwettergemengen mit den üblichen Hilfsmitteln nicht mehr erzielt wird, liegt bei 200 *mm* Druck. Auf die Verhältnisse in der Kohlengrube ist diese Erscheinung insofern nicht übertragbar, als hier ein verminderter Druck, wie er durch Fallen des Barometerstandes hervorgerufen werden kann, vermehrten Austritt von Methan aus dem Kohlengestein zur Folge hat, demgemäß die Schlagwetteratmosphäre mit Methan anreichert und sie in der Regel gefährlicher macht.

Drucksteigerungen, wenn sie plötzlich zustande kommen, haben die bekannte Erscheinung zur Folge, daß sich das zusammengepreßte Gas er-

hitzt. Leicht zu beobachten ist die durch Verdichtung von Luft eintretende Erwärmung bei dem ehemals in Gebrauch stehenden pneumatischen Feuerzeuge. Dieser Apparat bestand aus einem einseitig verschlossenen Hohlzylinder, in welchem sich ein luftdicht schließender Kolben vermittelst eines Stabes niederstoßen ließ. Geschah dies schnell, so entzündete sich ein unter dem Kolben an einem Haken befestigtes Stückchen Zündschwamm durch die bei der Kompression erzeugte Wärme. Auch an jedem Luftkompressor kann man bemerken, wie durch das Zusammendrücken der Luft eine starke Erwärmung entsteht, die durch Kühlvorrichtungen beseitigt werden muß.

Entzündliche Gasgemenge können durch eine analoge Vorrichtung zur Explosion gebracht werden. *Falk* schloß entzündliche Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff in einen Stahlzylinder mit gasdicht schließendem Stempel ein und führte einen plötzlichen Schlag auf den Stempel aus. Das Gasgemenge verpuffte. Unter der Voraussetzung, daß die Kompression des Gases durch den plötzlichen Druck praktisch augenblicklich verlief, so daß keine Wärme verloren gehen konnte, ließ sich die Temperaturerhöhung, welche das Gasgemisch bis zum Augenblicke der Verpuffung erlitten hatte, aus der Größe der gemessenen Kompression errechnen, und so lieferte die Messung des zur explosiven Vereinigung des Knallgases erforderlichen Kompressionsdruckes gleichzeitig die für das Zustandekommen dieses Vorganges benötigte Temperaturerhöhung. Daß die auf diese Weise durch Umrechnung dynamischer Drucke in Temperaturen gefundenen Entzündungstemperaturen völlig gleich denjenigen waren, welche durch Erhitzung allein, also ohne jede Druckerhöhung, von *Mallard* und *Le Chatelier* ermittelt worden waren, ist eine sehr bemerkenswerte Tatsache und für die Theorie der Schlagwetterentzündung von besonderem Interesse. Wir kommen noch hierauf zurück, wollen aber vorerst jene Übereinstimmung dahin deuten, daß der Druck an sich, so wichtig er für die Beschleunigung der Vereinigung entzündlicher Gasgemische ist, doch auf die Höhe der Temperatur, bei welcher die Vereinigung plötzlich vor sich geht und die als Entzündungstemperatur oben näher definiert wurde, ohne erkennbaren Einfluß ist.

Ein Gas kann auch ohne Einschluß komprimiert werden, beispielsweise dadurch, daß es eine aus beliebiger Ursache entstandene Kompressionswelle aufnimmt und fortpflanzt. Schon an der gewöhnlichen Schallwelle, einer Kompressionswelle von überaus geringer Intensität, macht sich die Verdichtung der Luft bemerkbar, zwar nicht dem Gefühle durch Temperaturerhöhung, wohl aber in einer Steigerung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles, die eben eine Folge vorübergehender Erwärmung ist.

Das ausgiebigste der uns zur Verfügung stehenden Hilfsmittel, kräftige Kompressionswellen zu erzeugen, ist die Explosion eines entzündlichen Gasgemisches oder gar eines Sprengstoffes. Man begreift, daß auf diese Art Kompressionswellen von einer Intensität erzeugt werden können, die ganz besondere Erscheinungen voraussehen lassen. *Bradshaw* entzündete Knallgas, welches sich in einer beiderseitig geschlossenen Glasröhre be-

fand, vermittelst eines zwischen zwei Platindrähten überspringenden Funkens. Das Knallgas entflammte, und eine Verbrennungserscheinung, welche ungeachtet ihrer Schnelligkeit photographiert werden konnte, durchlief die Glasröhre von der Entzündungsstelle aus nach dem Ende der Glasröhre. War dies Ende durch eine ebene Platte geschlossen, dann ereignete sich weiter nichts Ungewöhnliches: man hörte nur einen scharfen Knall, der von dem Anprall der Gasmasse gegen die Platte herrührte. War aber die Verschlußplatte nicht eben, sondern konisch geformt, oder war das Glasrohrende zu einer allmählich auslaufenden Spitze ausgezogen, dann drängte sich eine Kompressionswelle in das trichterförmige Ende des Glasrohres hinein und preßte das von der Verbrennung noch nicht erfaßte Gas hier sehr stark zusammen. Der Erfolg war, daß plötzlich auch von dem geschlossenen Ende des Glasrohres aus eine Verbrennungserscheinung ihren Ausgang nahm, die der ursprünglichen, durch den elektrischen Funken ausgelösten, Verbrennungserscheinung entgegenlief. Durch Abänderung der Versuchsanordnung wurde die Auffassung bestätigt, daß es sich hier um eine ohne Wärmeverlust erfolgende, adiabatische Kompression der Gasmasse handele, veranlaßt durch die Stauung und weitere Verdichtung einer Druckwelle in dem immer enger zulaufenden, trichterförmigen Ende des Glasrohres.

Kommt ein Sprengschuß zur Detonation, dann vollzieht sich nächst dem Explosionsherde eine plötzliche, gewaltige Druckerhöhung, welche die weitere Umgebung in Mitleidenschaft zieht, indem sich Kompressionswellen vom Bohrloche aus in die Luft oder gegebenenfalls in das anwesende Schlagwettergemenge fortpflanzen. Durch solche Kompressionswellen wird die gasförmige Nachbarschaft des Sprengschusses nicht nur verdichtet, sondern sie muß, da der Vorgang in ungemein kurzer Zeit verläuft, so daß für Wärmeverluste während des Kompressionszustandes keine Gelegenheit bleibt, auch sehr stark erwärmt werden. Es ist ein Verdienst von *Heise,* schon vor etwa zehn Jahren auf diesen Vorgang als mitwirkende Ursache bei Schlagwetterzündungen hingewiesen zu haben unter Betonung seiner gegensätzlichen Stellungnahme zu den Ansichten der französischen Schlagwetterkommission, die lediglich die Wärmeentwicklung durch die chemische Umsetzung des Sprengschusses selbst in Berücksichtigung zog.

Je stärker das Bohrloch geladen wird, je größer, mit anderen Worten, die detonierende Sprengstoffmenge ist, um so intensivere Kompressionswellen werden zu erwarten sein, wie ja auch der in eine Wasserfläche stürzende Felsblock höhere und weiter reichende Wellenbewegungen erzeugt, als ein hineingeworfenes Steinchen. In der Tat ist die Intensität der ausgesandten Kompressionswellen bei Explosionen von der Größe der Sprengladung in gesetzmäßiger Weise abhängig. Nach erst kürzlich abgeschlossenen Untersuchungen über die Beziehung zwischen Größe einer Sprengstoffladung und Intensität des sich fortpflanzenden Kompressionsdruckes vollzieht sich bei einem Explosionsvorgange alles so, als ob die in einem Gase sich ausbreitende Energie der explodierenden Masse zusammen-

gedrängt wäre auf die Oberfläche von aufeinander folgenden Kugelschalen, deren Mittelpunkt im Zentrum des Explosionsherdes liegt. Die Intensität der Kompression in solchen Wellenzügen erweist sich als ungefähr proportional den Quadratwurzeln aus den Sprengstoffmengen; sie wächst also anfänglich sehr rasch an mit steigender Bohrlochsladung, um dann bei großen Sprengstoffmengen praktisch unabhängig von diesen zu werden. Für die Schießarbeit in Kohlengruben, die mit Sprengstoffladungen von nicht mehr als etwa $^1/_2$ bis 1 *kg* Gewicht zu rechnen hat, kommt dieses Anwachsen des Kompressionsdruckes sehr in Betracht. Erwähnenswert ist auch die Tatsache, welche für die Frage der Schlagwetterzündung freilich kaum von Einfluß sein dürfte, daß solche Kompressionswellen eine sehr große Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitzen, namentlich in der nächsten Umgebung des Explosionsherdes. Eine Sprengstoffmenge von nur wenigen Milligramm Jodstickstoff, die man durch Berührung mit einem Holzstabe zur Detonation brachte, erzeugte Kompressionswellen, die in einem Abstande von 8 *cm* von ihrer Ursprungsstelle eine Geschwindigkeit von 756 *m* besaßen und erst in einem Abstande von mehreren Metern auf die normale Geschwindigkeit der Schallwelle in Luft (340 *m*) gelangten. Dieser Befund erschien seinerzeit so überraschend, daß lange an seiner Tatsächlichkeit gezweifelt wurde, zumal da andere Beobachter, die sich nicht ebenfalls eines Explosivstoffes als Schallquelle bedienten, nur normale Geschwindigkeit für die Fortpflanzung von Kompressionswellen in Luft auffanden.

Unter besonderen Umständen können Kompressionswellen eine ausnahmsweise hohe Intensität erlangen. Wenn nämlich zwei an sich schon intensive Kompressionswellenzüge in entgegengesetzter Richtung aufeinander treffen, tritt naturgemäß eine noch stärkere Verdichtung ein, die so weit gehen kann, daß die am Orte der Begegnung befindliche Gasmasse ins Glühen gerät. Der hierfür erforderliche Kompressionsdruck ist zwar hoch, aber doch in Anbetracht der gewaltigen Explosionsdrucke detonierender Sprengstoffladungen als verhältnismäßig gering zu bezeichnen; er braucht nur etwa 200 kg/cm^2 zu betragen, um vorübergehend die Gasmasse von 0° C auf 1000°C zu erhitzen. *Hess* hat diese Überlegung durch Experimente gestützt, indem er die Wirkung zweier aufeinander prallender Kompressionswellenzüge auf photographischem Wege fixierte und sie in dieser Weise dem Auge wahrnehmbar machte. Er ließ mittelst elektrischer Zündung gleichzeitig zwei, frei in der Luft, in 40 *cm* Entfernung von einander aufgehängte, Sprengstoffpatronen bei Nacht explodieren. Auf den photographischen Aufnahmen ist deutlich, wie die Figur 4 zeigt, die Glühwirkung durch Kompressionsdruck zu erkennen. Zwischen den beiden Explosionsherden findet sich an solchen Stellen, wo die nicht leuchtenden Sprengstoffgase sich begegnen, eine hell leuchtende Zone komprimierten Gases. Wir werden später einem ähnlichen sekundären Lichtphänomen begegnen, das man mit der besprochenen Kompressionserscheinung verwechseln könnte, dem indessen eine durchaus andersartige Ursache zugrunde liegt.

Eine Verstärkung der Sprengstoffladung bedeutet im Sinne der voraufgegangenen Erörterung eine Begünstigung der Zündung eines etwa vorhandenen Schlagwetters, und zwar aus dem Grunde, weil mit der Vermehrung der explodierenden Masse eine Erhöhung des von ihr ausgesandten, von der umgebenden Gasmasse aufgenommenen und fortgepflanzten Kompressionsdruckes verbunden ist. Bei sehr schnell verlaufenden Energieumwandlungen von der Art der Detonation eines Sprengstoffs im Bohrloche samt den begleitenden Erscheinungen können die durch den Kompressionsdruck einesteils, durch die Sprengschußflamme andernteils veranlaßten Erwärmungsvorgänge in der umgebenden Gasmasse zeitlich zusam-

Fig. 4.



Zwischen zwei, zur Detonation gebrachten Sprengstoffpatronen zeigt sich eine leuchtende Zone komprimierten Gases.

menfallen und sich in weiterer Folge summieren zu einer Temperaturhöhe, die notwendig eine Entflammung des explosiblen Gasgemenges herbeiführen muß. Als besonders schlagwettergefährlich sind deshalb Sprengstoffe mit hoher Wärmeentwicklung und zugleich hohem Kompressionsdruck dann anzusehen, wenn sie in großer Ladung zur Anwendung kommen. Nicht daß die ausgedehntere Flamme der größeren Sprengstoffladung etwa heißer wäre als die kleinere Flamme der geringen Ladung; wohl aber fällt der Kompressionsdruck im ersteren Falle beträchtlich höher aus und leistet dementsprechend eine stärkere zusätzliche Erhitzung des Schlagwetters. Wie groß eine Sprengstoffladung sein muß, daß der Schuß kritisch werde, läßt sich nicht allgemein beantworten, da nicht allein die chemische und physika-

lische Beschaffenheit des Sprengstoffs, sondern auch Art und Stärke der Verdämmung des Sprengschusses, Dimensionen des Bohrloches und noch eine Reihe von Umständen mit in Betracht kommen. Nitroglyzerin, Sprenggelatine, Gurdynamit zünden schon in sehr kleinen Ladungen von unter Umständen nur wenigen Gramm; Kohlenkarbonit dagegen kann noch in Ladungen von mehr als 1 *kg* sicher sein. Tatsächlich gibt es keinen Sprengstoff, der nicht von einer gewissen Ladung ab, deren Höhe jeweilig durch die obwaltenden Bedingungen bestimmt wird, schlagwettergefährlich wäre.

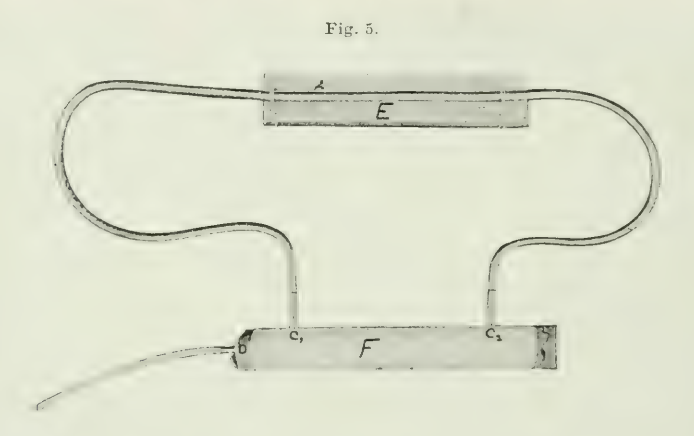
Die praktische Erfahrung hat von Anbeginn der Fabrikation von Sicherheitssprengstoffen auf Verminderung des Kompressionsdruckes hingearbeitet, vielleicht ohne sich dessen in allen Fällen bewußt zu sein. Gibt man nämlich den Schußgasen Gelegenheit, sich teilweise zu entspannen, bevor sie auf entzündliches Gas einen Kompressionsdruck ausüben, dann wird die Möglichkeit einer Schlagwetterzündung vermindert. Diesen Erfolg erzielt man einfach durch Verdämmung des Sprengstoffs im Bohrloch, durch Abschluß desselben gegen die Grubenluft mit einem möglichst langen, festen Besatz aus Ton, Sand. Es treten dann die Sprengstoffgase, nachdem ein Teil ihrer Energie nützliche Arbeit verrichtet hat, mit erheblich geringerer Spannung in die Atmosphäre über und wirken auf etwa vorhandenes Schlagwettergas mit stark vermindertem Kompressionsdrucke.

Jene oben erwähnten Untersuchungen über die Beziehung zwischen Größe der Sprengstoffladung und Intensität der von ihr im Anschlusse an die Explosion ausgesandten Kompressionswellen haben uns auch nähere Kenntnis davon verschafft, in welchem Grade die Natur des Sprengstoffs, seine chemische und physikalische Beschaffenheit, bei diesen Vorgängen beteiligt ist. Daß die Eigenart des Sprengstoffs hier eine wichtige Rolle spielen müsse, wurde schon angedeutet und läßt sich aus Vorstellungen über den Verlauf einer Detonation im Bohrloche entnehmen. Denkt man sich, in Anlehnung an die praktischen Verhältnisse, die Sprengstoffmasse als relativ schmale Patronenreihe von vielleicht 100 *cm* Länge angeordnet und diese Reihe an einem Ende vermittelst Sprengkapsel entzündet, dann wird der in der Zeiteinheit auf die umgebende Luft ausgeübte Kompressionsdruck um so höher ausfallen — alle übrigen Bedingungen als gleich vorausgesetzt —, je rascher die ganze Patronenreihe sich in Gase auflöst; er wird ferner um so mehr ansteigen, je größer der Druck der Explosionsgase im Augenblicke der Detonation ist, sei es, daß die Gewichtseinheit Sprengstoff an sich viel Gas zu liefern vermag, sei es, daß hohe Wärmeentwicklung des Schusses die Spannung seiner Gase vermehrt. Über die Schnelligkeit, mit welcher sich eine Patronenreihe in Gas auflöst, ist man durch Messung der Detonationsgeschwindigkeit unterrichtet; bezüglich der Gasspannung gewinnt man durch Ermittlung des Explosionsdruckes in geschlossenen Gefäßen einen brauchbaren Anhalt.

Was zunächst die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Detonation in einem Sprengstoffe anlangt, so läßt sich diese genügend zuverlässig und ohne erhebliche Aufwendungen nach einer vor wenigen Jahren

von *Dautriche* angegebenen Methode bestimmen. Das in Rede stehende Meßverfahren stützt sich auf die Verwendung von sogenannten Detonationszündschnüren genau bekannter Detonationsgeschwindigkeit in Verbindung mit einer Vorrichtung, welche den Punkt der Begegnung zweier aus entgegengesetzter Richtung kommenden Detonationen aufzeichnet. Die erwähnten Detonationszündschnüre, von deren regelmäßiger Funktion im vorliegenden Falle alles abhängt, sind dünne, mit dem Sprengstoff Trinitrotoluol gefüllte Bleirohre, die durch eine Sprengkapsel von dem einen Ende aus auf ihre ganze Länge zur vollkommenen Detonation gebracht werden können, wobei die Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieser Umwandlung in Gas ein für alle Male festgelegt ist, und zwar zu etwa 5000 *m* in der Sekunde. Der Sprengstoff, dessen Detonationsgeschwindigkeit ermittelt wer-

Fig. 5.



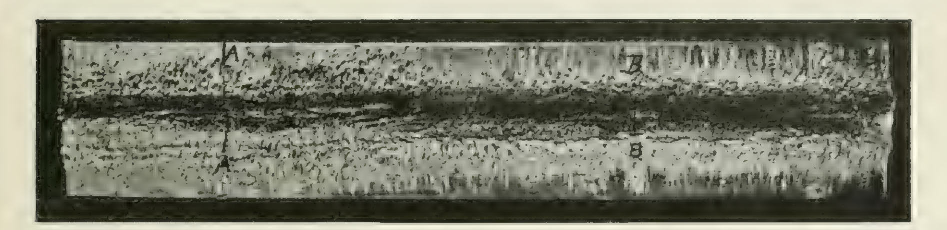
Die Sprengstoffröhre oder -Patrone *F* wird durch die Sprengkapsel *D* zur Detonation gebracht. Die Detonation durchläuft mit bekannter Geschwindigkeit auch den schleifenförmigen Strang sowohl von c_1 über *A* nach c_2, wie umgekehrt von c_2 über *A* nach c_1. Auf der Bleiplatte *E*, rechts von der Mitte *A* des Stranges, begegnen sich die einander entgegenkommenden Explosionswellen und erzeugen im Treffpunkte eine besonders starke Vertiefung auf *E*. Die Entfernung dieser Vertiefung von der Linie bei *A* ist ein Maß für die Detonationsgeschwindigkeit der Sprengstoffmasse *F*.

den soll, wird in einer Röhre (Fig. 5) zu einer Dichte zusammengepreßt, die der praktisch verwendeten Dichte entspricht, und an einem Ende mit einer Sprengkapsel versehen. Zwei andere Sprengkapseln, welche in genau gemessenem Abstande, etwa 100 *mm* voneinander, mit ihrem Boden an der Längsseite der Röhre anliegen, übertragen die Detonation des Sprengstoffs auf eine der vorerwähnten Detonationszündschnüre, deren Länge ebenfalls genau gemessen ist. Der mittlere Teil dieser Zündschnur liegt festgebunden auf einer Bleiplatte, auf der in halber Länge der Zündschnur eine Linie gezogen ist. Bei der Detonation des Sprengstoffs in der Röhre kennzeichnet sich die Stelle, auf welcher die in der Zündschnur verlaufenden, aus entgegengesetzter Richtung kommenden Explosionswellen sich auf der Bleiplatte begegnen, durch eine Vertiefung, der auf der Rückseite der

Bleiplatte ein Durchschlag entspricht (Fig. 6). Man mißt die Entfernung dieser Stelle von der vorerwähnten Linie und hat nunmehr alle erforderlichen Unterlagen für die Berechnung der Detonationsgeschwindigkeit des geprüften Sprengstoffs. Schlagwettersichere Sprengstoffe besitzen verhältnismäßig geringe Detonationsgeschwindigkeit, die 3000 *m* in der Sekunde im allgemeinen nicht übersteigt.

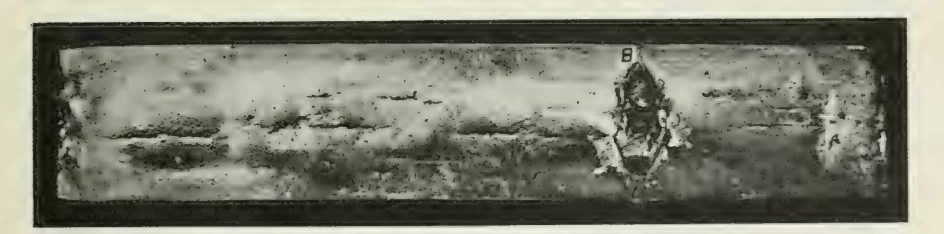
In Verbindung mit der besprochenen Methode wurde der Dichte des Sprengstoffs Erwähnung getan. Es zeigt sich nämlich, daß explosionsfähige Substanzen, welche, wie die Sicherheitssprengstoffe, nicht chemische Individuen, sondern aus verschiedenen, für sich allein teils explosibeln, teils

Fig. 6 *a*.



Aussehen der Bleiplatte (vgl. Fig. 5) von oben mit der Linie *AA* und der starken Vertiefung *BB*.

Fig. 6 *b*.



Dieselbe von unten mit der Durchbruchsstelle *BB*, erzeugt von den aufeinander stoßenden Explosionswellen.

nicht explosibeln Materien zusammengemischt sind, keine konstante Detonationsgeschwindigkeit besitzen, daß vielmehr diese von der Dichte, auf welche die einzelnen Bestandteile zusammengepreßt wurden, in hohem Grade abhängig ist. Bei Cheddit, einem Sprengstoffe von der Zusammensetzung:

Kaliumchlorat	80	Teile
Nitronaphtalin	10	„
Dinitrotoluol	2	„
Rizinusöl	8	„

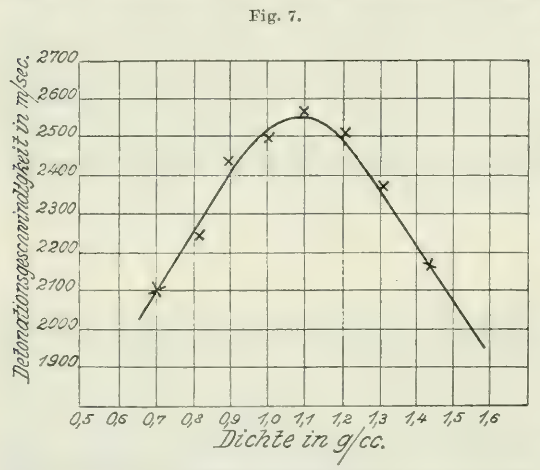
führte die nähere Untersuchung dieser Beziehung zu folgendem Ergebnis. Die Detonationsgeschwindigkeit dieses Sprengstoffs wurde bei einer Dichte von etwa 1·1, wie solche den Cheddit-Patronen für den Bergbau gegeben

wird, zu 2550 *m* in der Sekunde ermittelt; war die Sprengstoffmasse dichter oder weniger dicht, dann sank die Detonationsgeschwindigkeit beträchtlich (Fig. 7). Ähnlich verhält es sich mit Gurdynamit, bestehend aus

Nitroglyzerin . . . . . . 75 Teile
Kieselgur . . . . 25 „

Die Detonationsgeschwindigkeit des Gurdynamits erlangt bei einer Dichte des Sprengstoffs von etwa 1·6 ihr Maximum mit 6800 *m*; ist die Sprengstoffmasse dichter oder weniger dicht, dann bleibt die Detonationsgeschwindigkeit beträchtlich unter diesem Betrage. Es liegen hier gleichartige Verhältnisse vor, wie in bezug auf die mit geringen Geschwindigkeiten sich fortpflanzende Verbrennungserscheinung, von der oben gelegentlich der Erörterung der Explosionsgrenzen von Gasgemischen die Rede war. Wie diese an bestimmte Grenzen gebunden ist, an denen eine explosible Umsetzung überhaupt nicht mehr stattfindet, so hört auch die Detonationsfähigkeit des Gurdynamits bei einer oberen und unteren Grenze der Dichte auf; es treten, namentlich bei sehr hohen Dichten, „Versager“ auf. Mit ähnlichen Vorkommnissen hat man im Bergbau zuweilen zu tun, da gerade einzelne Typen schlagwettersicherer Sprengstoffe zu unvollkommener Detonation neigen. Es brennt der Sprengstoff im Bohrloche teilweise aus, und derartige „auskochende“ Sprengschüsse zünden Schlagwetter besonders leicht.

Fig. 7.



Änderung der Detonationsgeschwindigkeit mit der Dichte bei dem Sprengstoff Cheddit.

Noch einer anderen Eigentümlichkeit, die bei Ermittlung der Detonationsgeschwindigkeit von Sprengstoffen aufgefunden wurde, soll kurz Erwähnung getan werden, da sie, wenigstens theoretisch, für die Frage der Schlagwettergefahr nicht ohne Bedeutung ist. Die mitgeteilten Detonationsgeschwindigkeiten gelten nämlich, genau genommen, nur für Sprengstoffstränge von bestimmtem Durchmesser. Mit zunehmendem Durchmesser einer Patrone wächst ihre Detonationsgeschwindigkeit, vermindert sich also die zur Umwandlung in Gas erforderliche Zeitdauer und steigt der Kompressionsdruck, auch dann, wenn die Sprengstoffladung ungeändert bleibt. Nach Versuchen von *Bichel* erreichen Nitroglyzerinsprengstoffe mit 30 *mm* Patronendurchmesser ihre größte Detonationsgeschwindigkeit, Ammonnitratsprengstoffe erst bei 50 *mm* Patronendurchmesser. Beispielsweise wurde für ein Sprengstoffgemisch, bestehend aus

Ammonnitrat	92	Teile
Naphtalin	8	„

die Detonationsgeschwindigkeit ermittelt bei einem

Patronendurchmesser	von 30 *mm*	zu	2900 *m*/sec
„	„ 40 *mm*	„	3300 *m*/sec
„	„ 50 *mm*	„	3700 *m*/sec

Je enger also das Bohrloch, um so geringer die Detonationsgeschwindigkeit; doch wird man in der Praxis von diesem Verfahren, den Kompressionsdruck zu verringern, aus ökonomischen Gründen einen nur sehr beschränkten Gebrauch machen können.

Neben Detonationsgeschwindigkeit war Explosionsdruck des Sprengstoffs als ein Faktor bezeichnet worden, welcher Einfluß ausübt auf die Intensität eines vom Explosionsherde ausgehenden, sich in Luft oder einem entzündlichen Schlagwettergemisch ausbreitenden Kompressionswellenzuges. Auch der Explosionsdruck hängt von den chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Sprengstoffs ab, und insonderheit ist es hier wiederum die Dichte in einem gegebenen Raume, welche die Hauptrolle spielt. Das von den verschiedenen Explosivstoffen bei gleichem Gewicht eingenommene Volumen ist sehr ungleich, weniger infolge ungleichen spezifischen Gewichts der Einzelbestandteile, als wegen der nicht übereinstimmenden Dichte, welche den Sprengstoffen bei deren Herstellung erteilt wird. 10 *g* rauchschwaches Jagdpulver nehmen bis zu 25 cm^3 Raum ein, gepreßte Schießwolle etwa 8 bis 9 cm^3 und Knallquecksilber in der für Sprengkapseln geeigneten Dichte nur 3 cm^3. Wenn in 10 cm^3 Raum 10 *g* Sprengstoff eingebracht sind, spricht man von der Ladedichte = 1, versteht demnach unter Ladedichte: das Ladungsgewicht in Gramm dividiert durch den Explosionsraum in Kubikzentimeter. Außer Schlagwettersicherheit begehrt man von den schlagwettersicheren Sprengstoffen natürlich auch eine in gewissen Grenzen sich haltende maximale Sprengkraft, und diese ist ohne eine zweckmäßige Festlegung der Ladedichte nicht denkbar. Vielleicht ist hier eine Bemerkung darüber am Platze, daß auf eine sehr hohe Arbeitsleistung bei schlagwettersicheren Sprengstoffen, die im Kohlenbergbau Verwendung finden sollen, überhaupt nicht das Hauptgewicht gelegt wird. Sprengstoffe von großer Energie, wie beispielsweise Sprenggelatine, zertrümmern die Kohle, verwandeln sie in Staub, während der Abnehmer die Kohle in derben Stücken zu haben wünscht. Ein Sicherheitssprengstoff soll reißen, nicht zertrümmern, und für diese Art Arbeitsleistung sind Sprengstoffe von mittlerer Energie, in Verbindung mit einer passenden Ladedichte, am geeignetsten. In der Regel ist die Auswahl der Ladedichte Sache der praktischen Erprobung; doch kann man diesen Anhalt auch an Hand von Laboratoriumsversuchen in einer Explosionsbombe gewinnen, sofern man sich die Gesetzmäßigkeit, welche die Beziehung zwischen Explosionsdruck und Ladedichte beherrscht, zunutze macht.

Der Explosionsdruck wächst stetig mit der Ladedichte des Sprengstoffs; ein Maximum des Druckes mit beiderseits abfallenden Druckgrößen, etwa in dem Sinne des Verhaltens der Detonationsgeschwindigkeit, ist nicht bekannt. Von vornherein wäre anzunehmen gewesen, daß der Explosionsdruck proportional mit der Ladedichte wachsen würde und nur noch von der chemischen Natur des Sprengstoffs abhängig sein könne. Letztere beeinflußt den Explosionsdruck allerdings in hohem Maße, wie folgendes Beispiel zeigt. Bei einer Ladedichte von 0·5, gleichbedeutend mit einer Ladung von 5 *g* Sprengstoff in einem Raume von 10 cm^3 Inhalt, wurde der von Nitroglyzerin entwickelte Explosionsdruck zu etwa 7800 Atm./cm^2, von Schwarzpulver bei derselben Ladedichte zu nur etwa 2100 Atm./cm^2 gemessen. Weitere Untersuchungen zeigten, daß für alle Sprengstoffe der Explosionsdruck weit rascher anwächst als in einem proportionalen Verhältnisse zur Ladedichte und daß dieser Zuwachs um so beträchtlicher wird, je höher die Ladedichte ist. So steigt der Explosionsdruck für Nitroglyzerin nicht etwa auf das Doppelte, wenn die Ladedichte von 0·5 auf 1·0 geht, sondern auf das $4^1/_2$fache, nämlich von 7800 Atm./cm^2 auf 35.000 Atm./cm^2. Es ergeben sich also für hohe Ladedichten ganz gewaltige Drucke. Daß bei solchen praktisch unendlich großen Drucken jeder Widerstand, die stärkste Umhüllung, der härteste Fels gebrochen werden muß, unterliegt keinem Zweifel, und man begreift die Wirksamkeit der Sprengstoffe zumal bei hohen Ladedichten. *Noble* und *Abel*, welche die Bedeutung der Ladedichte für die technische Verwendung der Sprengstoffe im Bergbau wie in der Ballistik zuerst erkannten, bedienten sich als Explosionsraum einer sehr stark gebauten Bombe und ermittelten den bei verschiedenen Ladedichten auftretenden Druck, welchen explodierendes Schwarzpulver in der Bombe auf deren Wandungen ausübte, in der Weise, daß sie durch den Druck einen stählernen Stempel gegen einen weichen Kupferzylinder von genau bekannten Dimensionen treiben ließen. Dies Verfahren der Gasdruckmessung ist heute allgemein üblich, wo es sich um die Ermittlung hoher Drucke handelt. Aus der Größe der Stauchung, welche der Kupferzylinder erleidet, vermag man auf die Höhe des auftretenden Explosionsdruckes mit hinreichender Genauigkeit zu schließen.

Fassen wir nun alle Momente zusammen, welche die Ausbildung eines hohen Kompressionsdruckes fördern und die im ungünstigen Falle zu einer Entzündung anwesenden Schlagwettergases führen können, und legen wir diese dem Sprengtechniker vor, so gelangt er in bezug auf die Konstruktion möglichst schlagwettersicherer Sprengstoffe zu folgenden Schlußfolgerungen. Die Detonationsgeschwindigkeit solcher Sprengstoffe ist relativ niedrig zu halten, was sich innerhalb zweckentsprechender Grenzen durch die chemische Zusammensetzung in Verbindung mit einer passenden Dichte der Sprengstoffmasse und geeignetem Durchmesser der Patronen regeln läßt. Die Technik befindet sich, lediglich auf Grund praktischer Versuche und Erfahrungen, im großen und ganzen im Einklange mit diesen Forderungen. Während für Gurdynamit, Sprenggelatine, Pikrinsäure und andere

in Kohlengruben für sich allein nicht verwendbare Sprengstoffe Detonationsgeschwindigkeiten von 6000 bis 8000 *m* gemessen wurden, erhielt man unter vergleichbaren Bedingungen für die oben besprochenen Typen schlagwettersicherer Sprengstoffe Detonationsgeschwindigkeiten von 2500 bis 3000 *m*. Erheblich unter diese Geschwindigkeit zu gehen, hat sich als nicht ratsam erwiesen mit Rücksicht auf die Notwendigkeit eines schnellen Explosionsverlaufes; denn sobald die Zeitdauer des Explosionsvorganges wächst, wächst auch die Gefahr der Entzündung des Methan-Luftgemenges bei der hohen Temperatur des Sprengschusses. Schwarzpulver zum Beispiel, welches wegen seines geringen Kompressionsdruckes sich ausgezeichnet für Kohlengruben eignen würde, bietet infolge allzu langer Dauer seiner Explosion — die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Umwandlung in Gas erreicht nur 300 *m* in der Sekunde — nicht die gewünschte Schlagwettersicherheit. Da ferner die bisher bewährten schlagwettersicheren Sprengstoffe verhältnismäßig geringe Wärme beim Schuß entwickeln, so gelangen die Gasspannungen nicht auf eine unzulässige Höhe, und es bleibt auch aus diesem Grunde der Kompressionsdruck in mäßigen Grenzen.

Katalytische Einflüsse als begünstigendes Moment der Schlagwetterzündung.

Das in der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts weit verbreitete *Döbereiner*sche Feuerzeug, die Gasfernzünder für Auerlicht, neuere Arten Taschenfeuerzeuge machen sämtlich von katalytischen Einflüssen Gebrauch. Jene Vorrichtungen beruhen auf der Fähigkeit mancher Substanzen, zum Beispiel fein verteilten Platins, die Vereinigung der Bestandteile entzündlicher Gasgemische so zu fördern, daß Entflammung eintritt. Die Katalysatoren vermögen gleichsam die Rolle der bisher erörterten Einflüsse erhöhter Temperatur oder gesteigerten Druckes zu übernehmen, ohne daß von ihrer eigenen Substanz etwas geopfert wird. Der Vergleich ist zwar kein der Eigenart von Katalysatoren angemessener, aber insofern noch zutreffend, als sie, ebenso wie Wärme oder Druck, keine chemische Umwandlung beeinflussen, die nicht schon ohne ihre Gegenwart stattfände. Die Katalysatoren verändern die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge, sei es im Sinne einer Beschleunigung der Reaktion, sei es im entgegengesetzten einer Verlangsamung. Uns interessiert hier vorwiegend der erstgenannte Fall einer Beschleunigung der Vereinigung entzündlicher Gasgemenge.

Es scheint, daß jeder dem Gasgemenge fremde Körper katalytisch wirken könne, wenn auch nicht immer gerade auf Methan-Luftgemenge. Kohlenoxyd und Sauerstoff sind im absolut trockenen Zustande durch den elektrischen Funken nicht entzündbar, offenbar weil die Vereinigung bei jeder Temperatur viel zu langsam vor sich geht, als daß es zu einer Entflammung kommen könnte. Aber schon eine geringe Menge Wasserdampf wirkt stark beschleunigend, und es geht die Vereinigung der beiden Gase zu Kohlensäure um so leichter vonstatten, je mehr Wasserdampf — inner-

halb gewisser Grenzen — zugegen ist. *Girvan* hat die Spur Wasser, welche mindestens anwesend sein muß, damit eine Entzündung von Kohlenoxyd und Sauerstoff durch den elektrischen Funken herbeigeführt werde, quantitativ zu ermitteln gesucht und gefunden, daß bei gewöhnlicher Temperatur eine Entzündung des Gemisches noch eben eingeleitet werden kann, wenn auf 24000 Mol. Gas 1 Mol. Wasserdampf kommt.

Eine Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser konnte in Glaskugeln erst bei etwa 450° C beobachtet werden; als aber die Gefäßwand versilbert wurde, fand die Verbindung des Knallgases bei Temperaturen von weniger als 200° C statt. Hier hatte das Silber, ohne sich selbst zu verändern, die chemische Reaktion stark beschleunigt, also katalytisch gewirkt.

Auch Schlagwettergemenge sind katalytischer Beeinflussung zugänglich. Nach *Mallard* und *Le Chatelier* beginnt die Verbindung des Methans mit Sauerstoff, je nach der Natur der mit dem Gasgemenge in Berührung stehenden Substanz, schon bei 450° C mehr oder weniger lebhaft zu werden. Palladiumrohr konnte diese Umwandlung in so hohem Maße beschleunigen, daß sie bereits von 200° C ab merklich wurde. Hierher gehören auch Beobachtungen der Preußischen Schlagwetterkommission. Auf deren Veranlassung wurden zu Anfang der achtziger Jahre des verflossenen Jahrhunderts eingehende Versuche über die Möglichkeit der Entflammung von Methan-Luftgemischen durch glühende Metalle ausgeführt, wobei man keineswegs an den uns hier beschäftigenden Einfluß dachte, sondern Schlüsse für die Frage der Konstruktion von Bergwerkslampen nach dem Prinzip der *Davy*schen Sicherheitslampe daraus ziehen wollte. Es ergab sich bei dieser Gelegenheit, daß glühende Drähte aus Kupfer, Eisen, Silber, Platin einen spezifischen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Vereinigung von Methan und Sauerstoff ausüben. Die bis zur Entzündung des explosiblen Gasgemisches erforderliche Zeitdauer hing nicht nur von der Temperatur des glühenden Drahtes ab, auch nicht von seiner Leitungsfähigkeit für Wärme oder ähnlichen, mehr oder weniger übersehbaren Faktoren, sondern von nicht näher bekannten, damals noch rätselhaften Eigentümlichkeiten des betreffenden Metalles. Unter vergleichbaren Bedingungen zündete Eisendraht schwieriger als Kupferdraht und dieser wieder schwieriger als Platindraht.

Spätere Untersuchungen, zum Teil erst aus den letzten Jahren stammend, zeigten, daß Kieselsäure, Magnesia, Porzellan und ähnliche glühbeständige, meist durch große Oberflächenentwicklung ausgezeichnete Substanzen vorzugsweise imstande sind, katalytisch zu wirken, also die Entflammung verbrennlicher Gasgemische außerordentlich zu beschleunigen oder bereits vorhandene Einflüsse, wie hohe Temperatur oder hohen Druck, in dieser Richtung zu unterstützen. Welche von derartigen Stoffen im besonderen für die Vereinigung von Methan mit Sauerstoff als Reaktionsbeschleuniger in Betracht kommen, ist von den Sachverständigen auf dem Gebiete der Schlagwetterfrage ununtersucht gelassen worden, und es

konnte deshalb auch die Frage der Vermeidung von Katalysatoren beim Schuß mit Sprengstoffen gegen Schlagwettergas bisher nicht zur Erörterung kommen. Vielleicht ist diese Frage überhaupt unlösbar. Ganz abgesehen von unvermeidlichen, in der Kohlengrube selbst stets vorhandenen Substanzen, wie namentlich Kohlenstaub, dann aber auch Metalloxyden, Metallsulfiden, die möglicherweise ebenfalls reaktionsbeschleunigend auf Schlagwettergas wirken, können im Sprengstoff unbeabsichtigterweise geringe Mengen — es genügen ja unter Umständen schon Spuren — katalytisch wirkender Verunreinigungen enthalten sein oder solche durch den Schuß entstehen und mit den Schußgasen ausgeworfen werden. *Winkhaus* hat bei Verwendung von Gurdynamit Beobachtungen gemacht, die ihm die Vermutung nahelegten, daß die so harmlos aussehende Kieselgur mit verantwortlich zu machen sei für die Schlagwetterunsicherheit dieses Sprengstoffs; worin die Mitwirkung bestehe, konnte von ihm nicht aufgeklärt werden. Nicht selten trägt ein geradezu launisches Verhalten von Schlagwettergasen ganz den Charakter, als seien Katalysatoren im Spiele.

Die unerwünschte Tätigkeit der Katalysatoren etwa dadurch auszuschließen, daß man diese selbst vermeidet, dürfte aus den oben angeführten Gründen in den wenigsten Fällen möglich sein. Mit größerer Aussicht auf Erfolg wird man sich den Umstand zunutze machen können, daß es Substanzen gibt, welche die Fähigkeit besitzen, Katalysatoren unwirksam zu machen; solche Stoffe sind beispielsweise die Alkalien, Ätzkali, Ätznatron und deren Salze, Soda, Chlornatrium, Pottasche. *Dautriche* fand zufällig, daß eine Staubwolke aus irgend einem Kali- oder Natronsalz die Verbrennung von entzündlichen Gas- oder Staubmischungen erschwert. Gelegentlich der großen Grubenkatastrophe von Courrières, bei der über tausend Bergleute einer Kohlenstaubexplosion zum Opfer fielen, hat man die Wahrnehmung gemacht, daß ein Zusatz von Tonschieferstaub die Ausbreitung einer Kohlenstaubentflammung einzuschränken vermöge, und im Anschluß hieran ausgeführte Versuche lehrten, daß eine mit Schieferstaub erfüllte Luftzone besser die Ausbreitung einer Kohlenstaubexplosion hindere, als dies reine Luft tue. Da der Tonschiefer Alkali- und Erdalkalisilikate enthält, so kann die Vermutung nicht ganz von der Hand gewiesen werden, daß auf diesen Bestandteil seine Eigenschaft, Kohlenstaub schwer entzündlich zu machen, zurückzuführen ist. Folgerichtig wird ein Gehalt der Förderkohle an derartigen Substanzen sie der Entflammung weniger zugänglich machen. Auch ein Sprengschuß, welcher Schußgase erzeugt, in denen Alkalisalze suspendiert sind, verhält sich weniger gefährlich gegen eine entzündliche Schlagwetter- oder Kohlenstaubatmosphäre. Der häufig bei Sicherheitssprengstoffen vorkommende Bestandteil Kochsalz soll die gleiche Wirkung ausüben, welche in den Wetterdynamiten der Beigabe kristallwasserhaltiger Salze zugedacht ist, nämlich die bei der Explosion freiwerdende Wärme teilweise aufzehren; wahrscheinlich wird jener Zusatz auch dadurch nützlich, daß er beim Schusse zerstäubt und etwa vorhandene Katalysatoren außer Wirksamkeit setzt. Ein treffendes Beispiel für die sichernde

Wirkung des Kochsalzes nach dieser Richtung lieferte *Beyling* durch einen Vergleich zwischen den beiden einander überaus nahestehenden Sprengstoffen Karbonit I und Karbonit I a. Die chemische Zusammensetzung dieser beiden Sprengstoffe ist folgende:

Bestandteile	Karbonit I	Karbonit I a
	in Prozenten	
Nitroglyzerin	25·0	25·0
Natriumnitrat	30·5	30·0
Mehl	39·5	38·0
Kaliumpikrat	5·0	—
Kochsalz	—	7·0

Der Unterschied in der Zusammensetzung beider Sprengstoffe besteht im wesentlichen nur darin, daß Karbonit I a statt Kaliumpikrat eine allerdings etwas größere Menge von Kochsalz enthält. Karbonit I zündet unter gewissen Bedingungen eine Kohlenstaubatmosphäre, wo Karbonit I a unter ganz gleichen Versuchsbedingungen durchaus sicher ist. Gegen Schlagwettergemenge soll ein Unterschied in der Sicherheit zugunsten des kochsalzhaltigen Sprengstoffs nicht hervorgetreten sein.

3. Die Sprengschußflamme.

Nachdem im voraufgegangenen Abschnitte die wichtigsten Momente, welche eine Schlagwetterzündung begünstigen können, vor Augen geführt wurden, handelt es sich nunmehr um nähere Betrachtung desjenigen Faktors, der alle jene Momente, vornehmlich also hohe Temperatur, hohen Druck, gegebenenfalls auch katalytische Einflüsse, in sich vereinigt. In dem Charakter der Sprengschußflamme, in ihrer Ausdehnung, Dauer, chemischen Beschaffenheit, liegt die Entscheidung darüber, ob der abgefeuerte Sprengschuß eine Entflammung des Schlagwetters herbeiführt oder nicht.

Sprengschüsse ohne die Begleiterscheinung einer Flamme scheint es nicht zu geben, offenbar deswegen nicht, weil die chemische Umsetzung der Bestandteile des Sprengstoffs unter allen Umständen mit so großer Wärmeentwicklung verknüpft ist, daß auftretende Gase hoch erhitzt werden. Indessen liegen die Bedingungen der praktischen Anwendung von Sprengstoffen im Bergbau, insbesondere Anpassung der Sprengstoffpatronen an die Maßverhältnisse des Bohrloches, kräftige Verdämmung des Sprengstoffs, eine geeignete Entzündung desselben, doch derart günstig, daß die Sprengschußflamme bis fast zum Verschwinden zurückgedrängt werden kann. Zweckmäßige Anordnung der Sprengstoffpatronen im Bohrloche ist natürlich wesentliches Erfordernis.

Wenn das zur Aufnahme des Sprengstoffs bestimmte, 150 *cm* und zuweilen noch mehr Tiefe besitzende Loch in das Kohlengestein gebohrt und von Bohrmehl sauber gereinigt worden ist, werden die Patronen, eine

nach der anderen, in den Hohlraum eingeschoben. Damit diese Arbeit schnell und gefahrlos vonstatten gehe, ist der Durchmesser der Patronen um etwa 2 *mm* kleiner gehalten als die Bohrlochsweite. Die letzte Patrone, Zündpatrone genannt, wird vor dem Einbringen in das Bohrloch mit der elektrischen Sprengkapsel unverschiebbar verbunden und dient dazu, die durch die explodierende Sprengkapsel eingeleitete Zündung auf die ganze Sprengstoffmasse zu übertragen. Sie wird mittelst eines hölzernen Ladestocks in das Bohrloch hineingeschoben und durch leichten Druck mit der Hauptladung in innige Berührung gebracht. Der noch übrigbleibende Raum des Bohrloches, etwa 50 bis 100 *cm*, wird mit Letten, dem „Besatze", den man mit Hilfe des Ladestockes feststampft, ausgefüllt. Bei dieser letzten Verrichtung ist auf die zur Sprengkapsel führenden elektrischen Leitungsdrähte schonende Rücksicht zu nehmen.

Dem Besatze, namentlich seiner Beschaffenheit und Länge, kommt in der vorliegenden Frage der Schlagwetterzündung durch die Sprengschußflamme eine wichtige Funktion zu. Beim normalen Schuß mit Sicherheitssprengstoffen verhindert der Besatz völlig den Austritt der Sprengschußflamme in den Stollen. Die Flamme der Sicherheitssprengstoffe ist, wie wir später sehen werden, verhältnismäßig klein und von sehr kurzer Dauer, und hiermit hängt es zusammen, daß sich schon durch einen nicht zu kurzen Besatz das Austreten einer Flamme unterdrücken läßt. Bei nicht schlagwettersicheren Sprengstoffen, wie Schwarzpulver oder Dynamit, liegt der Fall anders. Der Besatz, so lang und fest er auch gewählt werden möge, reicht nicht aus, um den Austritt einer Flamme in den Stollen zu verhüten. Die Sprengschußflamme dieser Sprengstoffe ist im Vergleich zu derjenigen der schlagwettersicheren Sprengstoffe ausgedehnt und, was die Schlagwetterzündung noch wesentlich begünstigt, von erheblich längerer Dauer. Der Besatz vermindert zwar auch in diesem Falle die Schlagwettergefährlichkeit, aber doch nicht hinreichend, und während aus dem unbesetzten Bohrloche schon wenige Gramm dieser Sprengstoffe genügen, um Schlagwetter zu zünden, wird durch den üblichen Besatz die kritische Ladungsgrenze um das Vielfache hinaufgesetzt.

Immerhin ist der Schutz, den ein guter Besatz beim Schuß mit Sicherheitssprengstoffen bietet, kein absoluter. Selbst wenn alle Maßnahmen, die erfahrungsgemäß einen tadellosen Schuß zu verbürgen scheinen, getroffen sind, so ist doch das Kohlengestein in seinem Gefüge wechselnd, zuweilen rissig, von Hohlräumen durchsetzt, von ungleichem Widerstande, und es kann daher bei Verwendung von Sicherheitssprengstoffen der Fall eintreten, daß die an sich wenig umfangreiche Schußflamme solcher Sprengstoffe in den Stollen hineinschlägt. Mit dieser Möglichkeit, daß ein unglücklicher Schuß von einer gefährlichen Flammenentfaltung begleitet ist, rechnet der Bergmann jederzeit, und man kann dieser Sachlage nur dadurch wirksam entgegentreten, daß man den Sicherheitsgrad der für die Kohlengewinnung bestimmten Sprengstoffe so weit steigert, daß selbst im ungünstigsten Falle eine Entflammung des Schlagwettergemisches nicht erfolgt.

Beiläufig bemerkt, kommt dem Besatze gerade für Sicherheitssprengstoffe eine besondere Bedeutung zu: er ermöglicht solchen Sprengstoffen die volle Entwicklung ihrer Sprengkraft. In einem Bohrloche ohne Besatz sind Patronen aus Ammonnitratsprengstoffen nur mit besonderen Hilfsmitteln zu voller Detonation zu bringen. Ist die Zündung nicht hinreichend kräftig oder stößt die Übertragung der eingeleiteten Explosion auf die nächstfolgenden Patronen auf Hindernisse, dann pflegen sogenannte „auskochende“ Schüsse davon die Folge zu sein, die, selbst wenn sie kein Schlagwetter zur Entzündung vorfinden, doch andere Gefahren mit sich bringen. Die Sicherheitssprengstoffe, namentlich die auf Basis des Ammonnitrats konstruierten, welche den zu vollständiger Verbrennung ihrer Bestandteile erforderlichen Sauerstoff in sich tragen, neigen dessenungeachtet zu unerwünschten Umsetzungen, wobei aus dem Bohrloche große Mengen eines giftigen, rotgelben Qualmes hervorbrodeln. Bei regelmäßiger Explosion fehlen in den Schußgasen diese stickstoffhaltigen Schwaden; sämtlicher im Sprengstoff vorhandener Stickstoff wird als solcher ausgeschieden. Auf einen auskochenden Sprengschuß ist wahrscheinlich das große Grubenunglück von Radbod, dem 338 Menschen zum Opfer fielen, zurückzuführen. Der auf der Grube verwendete Sprengstoff war ein Sicherheitssprengstoff und konnte, nach Angabe der Zechenverwaltung, unter den Verhältnissen des Grubenbetriebes als vollständig sicher gelten. Schon vierzehn Tage vor der Katastrophe hatte auf derselben Grube bei Verwendung eines anderen Sprengstoffs eine kleine Schlagwetterexplosion stattgefunden, die zwar nicht von einem auskochenden Sprengschusse selbst, wohl aber infolge eines dadurch veranlaßten Brandes entstanden sein soll. Daraufhin wurde dieser Sprengstoff von der weiteren Verwendung in der Grube ausgeschlossen und durch eben den Sicherheitssprengstoff ersetzt, der seinerseits das weit größere Unglück verschuldete.

Ist ein Bohrloch überladen, der Besatz unzureichend, dann kann der Schuß aus dem Bohrloche auch „ausblasen“ oder „auspfeifen“ und schlagende Wetter entzünden. Zur Beschränkung der Schlagwettergefahr aus solcher Ursache ist eine Begrenzung des Höchstgewichtes der zulässigen Ladungsmenge und eine Mindestlänge des Besatzes für die Kohlengruben vorgeschrieben.

Die Sprengschußflamme hat bei regelmäßigem Verlaufe der Explosion eine viel zu kurze Dauer, als daß es möglich wäre, ihre Größe, Gestalt oder andere Eigentümlichkeiten mit bloßem Auge zu beurteilen. Hier, wie auf so vielen Gebieten schnell sich abspielender Vorgänge, denen die sinnliche Wahrnehmung nicht zu folgen vermag, hat die Photographie schätzbare Dienste geleistet. Schon die ersten Versuche, Aufschluß über die Beschaffenheit der Sprengschußflamme zu erlangen, sind auf photographischem Wege angestellt worden und rühren von *Siersch* aus dem Jahre 1896 her. Diese Arbeiten wurden in dunkler Nacht ausgeführt, indem man in angemessener Entfernung vor dem geöffneten Objektiv die Explosion einer frei hängenden Sprengpatrone von etwa 100 *g* Gewicht vor sich gehen ließ. Aus den photographischen Aufnahmen geht zunächst hervor, daß die einzelnen Sprengstofftypen durch charakteristische Lichterscheinungen ausgezeichnet sind.

Die Größe der Explosionsflamme erwies sich im allgemeinen als in Parallele stehend mit der Höhe der bei der Explosion frei werdenden Wärme. Sprengstoffe mit hoher Explosionswärme, wie Gurdynamit, erzeugten weitreichende Bilder auf der lichtempfindlichen Platte. Sprengstoffe mit verhältnismäßig niedriger Explosionswärme, wie die nitroglyzerinarmen Wetterdynamite und Karbonite, insbesondere auch die Ammonnitratgemische, ergaben weit weniger hervortretende Flammenerscheinungen; in einzelnen Fällen schien die Explosionsflamme überhaupt zu fehlen. Auf Grund dieser Beobachtungen sprach *Siersch* die Ansicht aus, daß die Größe der Explosionsflamme einen unmittelbaren Maßstab für die Schlagwettersicherheit eines Sprengstoffs bilde.

Eine volle Bestätigung hat diese Meinung durch spätere Versuche allerdings nicht gefunden. Je größer eine Sprengschußflamme ist, um so längere Zeit wird es im allgemeinen dauern, bis sie wieder verschwindet, und es lag daher die andere Vermutung nicht fern, daß es in der Frage der Schlagwettersicherheit von Sprengstoffen vielleicht weniger auf die Größe ihrer Explosionsflamme als auf deren Dauer ankomme. Wie aus der früheren Herleitung des Begriffs Entzündungstemperatur in Erinnerung sein wird, bedarf jedes entzündliche Gasgemisch einer gewissen, wenn auch sehr kurzen Zeit, um zur Entflammung zu gelangen. Man durfte deswegen auch in bezug auf die Entflammung von Schlagwettergasen die Auffassung vertreten, daß die heiße Explosionsflamme um so leichter zünden werde, je länger ihre Einwirkung dauere. *Mallard* und *Le Chatelier* hatten es geradezu als ein wesentliches Moment für die Entflammung von Schlagwettergasen bezeichnet, daß eine gewisse Temperaturhöhe, zum Beispiel 650° C, erst dann wirksam werde, wenn sie hinreichend anhalte, und man vermutete als Ursache der mangelnden Schlagwettersicherheit von Schwarzpulver, eines Sprengstoffes von keineswegs hoher Explosionswärme, die verhältnismäßig lange Dauer der Flamme.

Bichel hat von diesem Gesichtspunkte aus die *Siersch*schen photographischen Versuche seit dem Jahre 1901 weitergeführt. Ein Stahlmörser, dessen Bohrung ungefähr den Verhältnissen bei der Sprengarbeit entsprechend gewählt war, wurde aufrecht hingestellt und dahinter ein Maßstab angebracht. Von dem zu prüfenden Sprengstoffe wurden 100 *g* in den Mörser geladen und der Schuß elektrisch abgetan. Die photographische Aufnahme des Flammenbildes geschah, wie bei den vorgenannten Versuchen, zur Nachtzeit, und zwar, um auch die chemisch wirksamen Strahlen möglichst vollständig zu registrieren, durch Vermittlung einer Quarzlinse auf einem schnell umlaufenden, lichtempfindlichen Film. Zwischen Linse und Trommel, welche dem photographischen Film als Auflage diente, war ein Schirm angebracht, der einen senkrechten Spalt hatte. Bei stillstehender Trommel entsprach die Länge des Bildes der Flammenlänge und die Breite des Bildes der Breite des Spaltes. Bei schnelllaufender Trommel verzerrte sich das Bild nach der Breite, und die Breitenausdehnung des Bildes, bezogen auf die Umdrehungsgeschwindigkeit der Trommel, gab die Dauer der Lichterscheinung in tausendstel Sekunden an. Ebenso wie zwischen

Größe der Explosionsflamme und Schlagwettersicherheit eines Sprengstoffes. ist, nach *Bichel,* auch zwischen Flammendauer und Schlagwettersicherheit eine Beziehung unzweifelhaft vorhanden. Wenn sie sich bei der geschilderten Versuchsanordnung nicht mit wünschenswerter Deutlichkeit ergeben hat, so mag daran der Umstand beteiligt sein, daß das photographische Flammenbild zwar alles registriert, was leuchtet, wenn es auch Methan nicht zündet, aber nicht das, was nicht leuchtet und doch möglicherweise besser die Zündung der Schlagwettergase vermittelt. Erzeugt man die Explosionsflamme in einem Glasgefäß, so zeigt sie die hellen Spektrallinien des Natriums und Calciums, in einem Eisengefäß diejenigen des Eisens. Zwar können unter starkem Drucke brennende Gase selbstleuchtend werden, aber in dem angeführten Falle ist die Leuchtkraft in der Hauptsache auf abgerissene und verflüchtigte Teile der Gefäßwandung, mit der die heißen Gase in Berührung kommen, zurückzuführen. Derartige Spuren leuchtender Substanzen scheinen ohne Zündwirkung zu sein.

Es kommt noch ein weiterer Umstand hinzu, der die Deutung der in Luft erzeugten Flammenbilder detonierender Sprengstoffe erschwert und ihre Beziehung zur Schlagwettersicherheit verwickelter macht. Bis vor kurzem hatte man vielfach übersehen, daß manche in Schlagwettergruben bewährte Sprengmittel, darunter gerade der so merkwürdig zusammengesetzte, durch hohe Schlagwettersicherheit ausgezeichnete Kohlenkarbonit, unter hohen Ladedichten geschossen, wesentlich anders beschaffene Schwaden liefern als bei niederen Ladedichten. Schon die Explosionsgase von Schwarzpulver, dessen Mischungsverhältnisse aus Salpeter, Kohle, Schwefel, auf eine mehr oder weniger vollständige Oxydation der verbrennlichen Elemente abzielen, zeigten Verschiedenheiten, je nach der Ladedichte, unter der das Pulver in der Explosionsbombe zur Verpuffung gebracht wurde. Mit zunehmender Ladedichte, also wachsenden Explosionsdrucken, fand eine ziemlich regelmäßige Vermehrung von Kohlensäure bei gleichzeitiger Verminderung von Kohlenoxyd statt. Weit ausgesprochener erwies sich dieser Einfluß der Ladedichte bei den verhältnismäßig sauerstoffarmen Nitraten der Zellulose, zu denen Schießbaumwolle gehört, und den Nitrokörpern, beispielsweise Pikrinsäure. Als *Sarrau* und *Vieille* Pikrinsäure bei Ladedichten von 0·1 bis 0·5, entsprechend den Explosionsdrucken 1000 beziehungsweise 8000 Atm./cm^2 in einer Bombe zur Explosion brachten und die entstandenen Gase analysierten, fanden sie folgende Zahlen (in Volumprozenten):

Explosionsgase (ohne Wasserdampf)	Ladedichte		
	0·1	0·3	0·5
Kohlensäure	7·61	15·40	20·55
Kohlenoxyd	61·56	54·34	48·80
Methan	1·19	5·75	7·83
Wasserstoff	12·52	6·31	3·06
Stickstoff	17·12	18·20	19·76

Man erkennt den Einfluß der wachsenden Ladedichte vorzugsweise an der stetigen Zunahme der Kohlensäure bei gleichzeitiger Abnahme des Kohlenoxyds. Der Wasserstoff, der zunächst, bei noch geringerer Ladedichte, ebenfalls wächst, nimmt dann bei den höheren Ladedichten dauernd ab. Der Gehalt der Explosionsgase an Stickstoff (sowie an Wasserdampf) zeigt keine erhebliche Verschiebung. Sehr bemerkenswert ist aber das Einsetzen von Methan und dessen ständiger Zuwachs. Ganz dieselbe Änderung in der Zusammensetzung der Schwaden findet statt beim Kohlenkarbonit und verwandten Sprengstoffen, wie dies die Dynamit-Aktiengesellschaft vormals Alfred Nobel & Co., Schlebusch, in einer umfangreichen Untersuchung über Sicherheitssprengstoffe dargetan hat. Der Kohlenkarbonit zerfällt bei den bezüglichen Ladedichten in folgende Explosionsprodukte:

Explosionsgase (ohne Wasserdampf)	Ladedichte		
	0·19	0·25	0·32
Kohlensäure	19·5	21·9	25·0
Kohlenoxyd	34·8	29·0	27·9
Methan	nicht ermittelt	5·5	6·7
Wasserstoff		25·3	22·7
Stickstoff		18·3	17·7

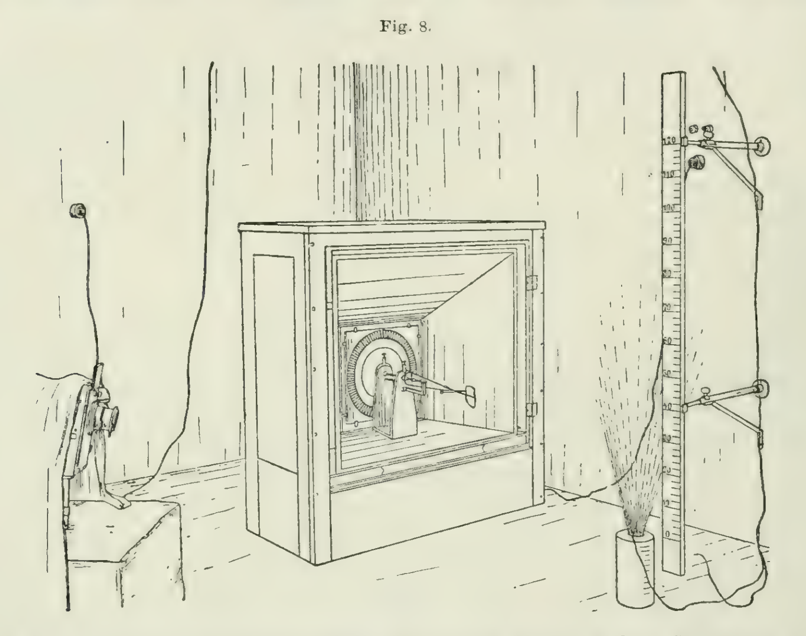
Man erkennt auch hier die gleiche Gesetzmäßigkeit zwischen Ladedichte und Zusammensetzung der Explosionsgase, namentlich eine ständige Zunahme des Methans mit wachsender Ladedichte. Man darf annehmen, daß bei den praktisch verwendeten Ladedichten von 0·5 bis 1·0 recht bedeutende Mengen Methan in den Schwaden des Kohlenkarbonits enthalten sein werden.

Vermischen sich nun Methan samt den übrigen brennbaren Gasen eines Sprengschusses mit Luft, so kann das Gemenge mit seiner chemischen Zusammensetzung in das Gebiet explosibler Mischungsverhältnisse fallen und zu einer Nachexplosion Anlaß geben. Nachträgliche Entzündung hat man vorzugsweise dann zu gewärtigen, wenn das Gas heiß ist, oder andere reaktionsbeschleunigende Ursachen, namentlich Katalysatoren, nicht ausgeschlossen sind. Die photograpische Aufnahme wird diesen Vorgang als eine dem Sprengstoffe zugehörige Verlängerung der Schußflamme registrieren, während es sich in Wahrheit um eine Flammenerscheinung handelt, die sehr wesentlich vom umgebenden Medium abhängt, die gegebenenfalls nur unter der Bedingung auftreten kann, daß der Sprengschuß in die freie Luft erfolgt, nicht aber dann, wenn er eine Schlagwetteratmosphäre vorfindet. Wir müssen diesen für die Schlagwetterfrage bedeutungsvollen Gegenstand noch weiter verfolgen an Hand einer von *Will* kürzlich mitgeteilten vereinfachten Methode der photographischen Registrierung von Sprengschußflammen.

Nach Angabe des Berichtes bedient man sich zur photographischen Aufnahme von Explosionsvorgängen einer Sprengstoffmenge von nicht mehr

als 10 *g*, die lose in einen kleinen Stahlzylinder (Fig. 8) eingeschüttet und mittelst Sprengkapsel daraus abgefeuert wurde. Die geringe Menge Sprengstoff gestattete, bei Tage, in einem kleinen, lichtdicht abschließenden Raume zu arbeiten. Von jedem Schusse wurden gleichzeitig zwei getrennte photographische Aufnahmen gemacht, von denen die eine Ausdehnung und Gestalt der auftretenden Flamme, die andere deren Zeitdauer registrierte. Für die erstgenannte Aufnahme diente ein gewöhnlicher photographischer Apparat, auf einem gemauerten Sockel derart angebracht, daß ein Verschieben des Apparats infolge Erschütterungen durch die Detonation nicht zu befürchten war und dessen Abstand von dem ebenfalls auf Mauer-

Fig. 8.



In dem rechts befindlichen kleinen Stahlzylinder wird der Sprengstoff durch Sprengkapsel zur Detonation gebracht. Es entsteht eine ungemein kurze Zeit dauernde Flamme, deren Größe und Gestalt von der links befindlichen Kamera, deren Dauer von der im Mittelbilde befindlichen Kamera festgehalten werden.

werk befindlichen, den Sprengstoff aufnehmenden Stahlzylinder stets der gleiche blieb. Die Längenausdehnung des Lichtbildes konnte an einem mitphotographierten, hinter dem Schießblocke stehenden Maßstabe abgelesen werden. Das Wesentliche des zweiten Apparates zur Aufnahme der Zeitdauer des Lichtbildes bestand in einer mit regelbarer Geschwindigkeit drehbaren Aluminiumscheibe, die mit zwei sich diametral gegenüberliegenden Ausschnitten versehen war. Vor der Aluminiumscheibe befand sich eine feststehende, mit kreisrunder Skala versehene Glasscheibe, die eine Teilung von 250 Strichen auf 1 *m* Länge trug. Das den Ausschnitt der Aluminiumscheibe durchstreichende Licht fiel auf einen feststehenden empfindlichen photographischen Film. Das Ganze befand sich festgeschraubt auf einem

gemauerten Sockel und war von einem Kasten umgeben, der vorn eine dicke Spiegelglasscheibe besaß und im übrigen zum Schutze des photographischen Apparats vor etwaigen zerstörenden Explosionswirkungen be-

Fig. 9.



Photographisches Flammenbild von Gurdynamit: verhältnismäßig große, relativ lange andauernde Flamme.

stimmt war. Bevor man zur Detonation des Sprengstoffs schritt, wurde die drehbare Scheibe mit Hilfe eines elektrischen Motors auf eine passende Umdrehungsgeschwindigkeit gebracht und dann, nach Verdunklung des

Raumes, jede der beiden photographischen Kassetten geöffnet. Die Flamme des detonierenden Sprengstoffs bildete durch den sich rasch umdrehenden Ausschnitt der Aluminiumscheibe hindurch einen Teil der Skala auf dem Film ab. Ebenso wurde die Explosionsflamme auf der stillstehenden Platte des anderen photographischen Apparates abgebildet. Je länger die Lichtwirkung dauerte, um so länger war der von dem Ausschnitt auf der Metallscheibe zurückgelegte Weg, um so länger die belichtete Skala auf dem Film. Das Bild auf dem Film trennte also die einzelnen Lichterscheinungen zeitlich, das Bild auf der Platte dagegen örtlich.

Fig. 10.



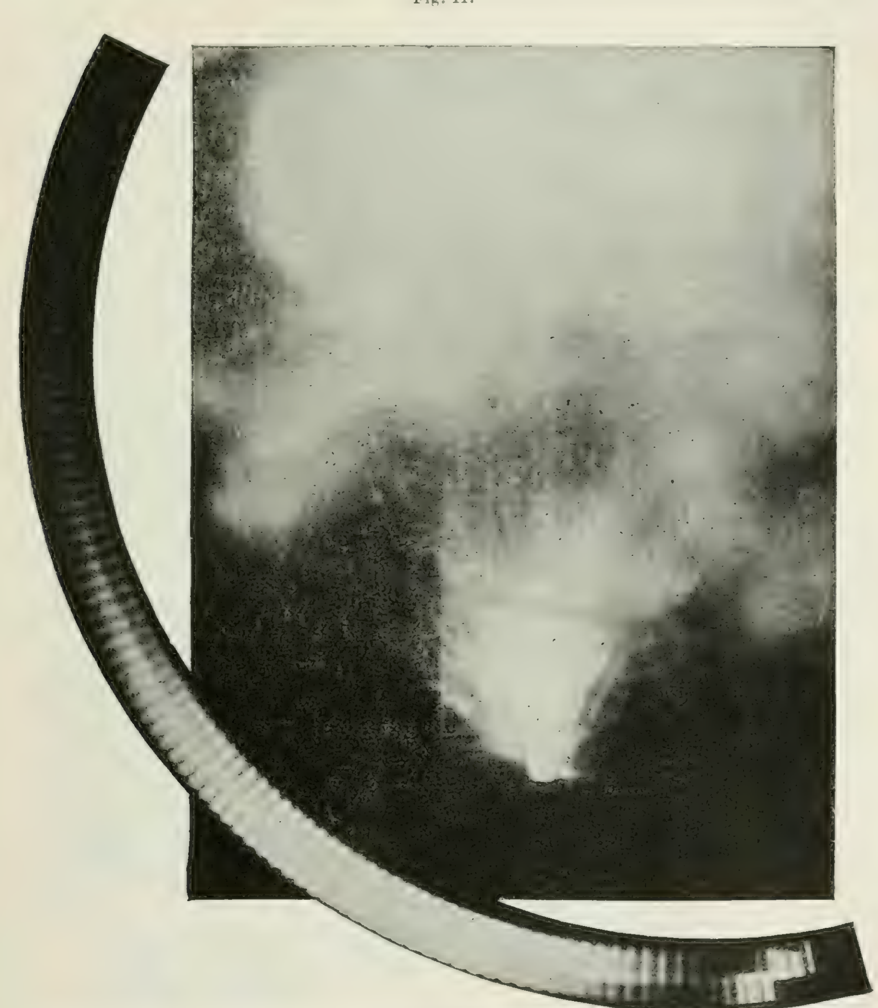
Photographisches Flammenbild von Ammonkarbonit: verhältnismäßig kleine, unmeßbar kurze Zeit andauernde Flamme.

Auf diese Weise wurden von einer Explosion gleichzeitig zwei Photographien gewonnen, deren eine die Flammengröße und -gestalt, deren andere die Dauer der Lichterscheinung wiedergab. Bei näherer Prüfung der Flammenbilder von Sprengstoffen mannigfaltigster chemischer Zusammensetzung nach Lage und Ausdehnung erkannte man charakteristische Unterschiede, nach denen man sie in verschiedene Gruppen einteilen konnte; namentlich war dies möglich in bezug auf die Dauer der Lichterscheinung, die bei den verschiedenen untersuchten Sprengstoffen sich in den Grenzen von weniger als zwei zehntausendstel Sekunden bis zu einer Viertelsekunde bewegte. Als zu einer ersten Gruppe gehörig wurden Flammenbilder von großer Ausdehnung und Dauer zusammengefaßt; es gehören hierher unter anderem die Flammenbilder von Gurdynamit (Fig. 9), Sprenggelatine, Gelatinedynamit, Ammonal. Alle diese Sprengstoffe entwickeln bei der Explosion verhältnismäßig viel Wärme. Der Umstand, daß sie gleichzeitig Flammenbilder von großer Ausdehnung und langer Dauer erzeugen, steht im Einklange mit der Tatsache, daß diese Sprengstoffe keine Schlagwettersicherheit besitzen, deswegen für Kohlengruben, auch wenn darin keine

Gasausströmungen stattfinden, sondern allein Kohlenstaub in Frage kommt, nicht verwendbar sind.

Eine zweite Gruppe Flammenbilder umfaßt Bilder von nur geringer Ausdehnung und so ungemein kurzer Zeitdauer, daß hierfür keine bestimmte

Fig. 11.

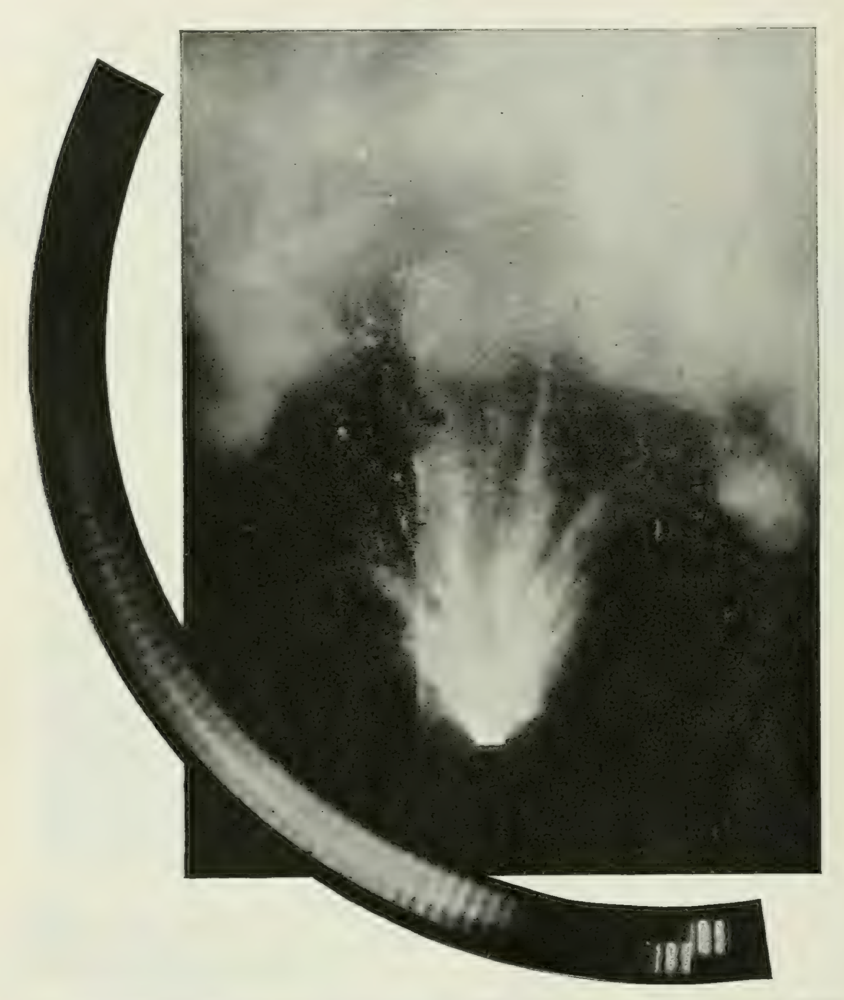


Photographisches Flammenbild von Schießbaumwolle: Doppelflamme, davon die erste klein, von kurzer Dauer, die zweite sehr umfangreich, wolkenartig, relativ lange andauernd. Abstand der beiden Flammen, sowohl örtlich wie zeitlich, klein.

Zahlengröße, sondern nur eine obere Grenze von etwa zwei zehntausendstel Sekunden angegeben werden konnte. Zu dieser Gruppe von Flammenbildern gehört die Mehrzahl der auf Basis des Ammonnitrats konstruierten schlagwettersicheren Sprengstoffe, zum Beispiel Ammonkarbonit (Fig. 10). Diese

Sprengstoffe sind durch relativ geringe Wärmeentwicklung bei der Explosion gekennzeichnet, und da auch die Dauer der Flamme nur eine ungemein kurze ist, so liegt die Folgerung nahe, mit diesen Eigenschaften ihre geringe Neigung, Schlagwetter und Kohlenstaub zu zünden, in Verbindung zu bringen.

Fig. 12.

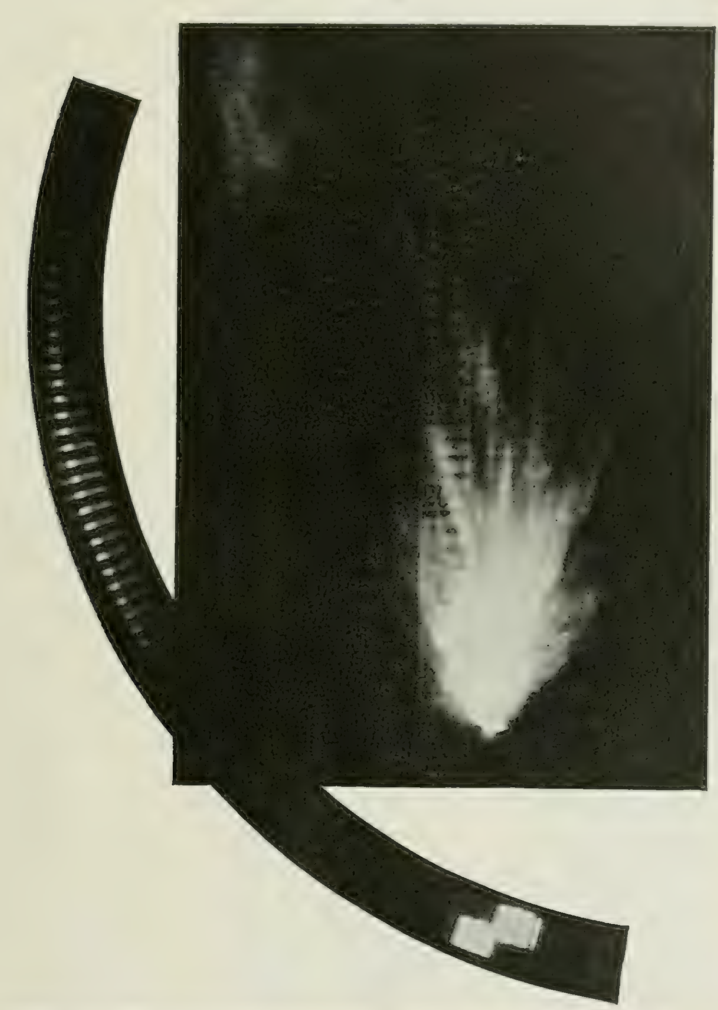


Photographisches Flammenbild von Pikrinsäure: Doppelflamme, davon die erste klein, von kurzer Dauer, die zweite umfangreich, wolkenartig, relativ lange andauernd. Abstand der beiden Flammen, sowohl örtlich wie zeitlich, merklich größer als in Fig. 11.

Eine dritte Gruppe von Flammenbildern zeigt an Stelle einer Flamme deren zwei, örtlich und zeitlich voneinander getrennte, und zwar folgt auf eine kleinere Flamme von kurzer Dauer eine meist viel umfangreichere, in wechselnder Entfernung von der Mündung des Stahlzylinders auftretend.

die später, oft erst lange nach dem Verlöschen der ersten, erscheint und stets eine viel längere Dauer hat. Die Entstehung dieser später auftretenden Flamme ist nach dem oben über die Zusammensetzung der gasförmigen Explosionsprodukte von Sprengstoffen Dargelegten leicht zu verstehen. Sie

Fig. 13.



Photographisches Flammenbild von Trinitrotoluol: Doppelflamme, davon die erste klein, von kurzer Dauer, die zweite sehr klein, dessenungeachtet relativ lange andauernd. Abstand der beiden Flammen, sowohl örtlich wie zeitlich, noch größer als in Fig. 12.

bildet sich aus den verbrennlichen Anteilen der Schußflamme nach deren Mischung mit Luft, vorausgesetzt, daß auch dann noch eine zur Verbrennung hinreichend hohe Temperatur herrscht. Die Aufnahmen der Flammenbilder von Schießbaumwolle, Pikrinsäure und Trinitrotoluol (Fig. 11, 12 und 13)

zeigen ein immer ausgesprochener werdendes Abrücken des sekundären Bildes vom primären, entsprechend einem in der genannten Reihenfolge der Sprengstoffe regelmäßig wachsenden Gehalt der Explosionsgase an brennbaren Bestandteilen. Je größer die Entfernung des sekundären Flammenbildes von dem primären ist, um so größer ist auch die zeitliche Trennung der beiden Vorgänge. Die Zeit von dem Erlöschen der primären Flamme bis zum Beginn der sekundären beträgt bei Pikrinsäure etwa zweitausendstel Sekunde, die Dauer der sekundären Flamme selbst etwa ein hundertstel Sekunde. Daß das Auftreten einer solchen, verhältnismäßig lange dauernden Flamme unter Umständen zu einer Gefahr werden kann, zum Beispiel gegenüber einer sehr leicht entflammbaren Wolke aus feinem Kohlenstaub, ist nicht von der Hand zu weisen, und in der Tat zündet der in diese Gruppe fallende Kohlenkarbonit, so hoch seine Schlagwettersicherheit auch gegenüber Methan-Luftgemengen ist, Kohlenstaub-Luftgemenge relativ leicht. Es ist nun ein sehr schöner Parallelismus zu der vorerwähnten Erfahrung über die antikatalytische Wirksamkeit von Alkalisalzen, daß bei Zusatz geringer Mengen Alkalisalz zu Sprengstoffen dieser Gruppe nicht nur die Sicherheit der Sprengstoffe gegen Kohlenstaubzündungen außerordentlich zunimmt, sondern daß auch das sekundäre Bild verschwindet (Fig. 14).

Diese Einteilungsmöglichkeit von Flammenbildern explodierender Sprengstoffe, je nach Größe und Dauer der Lichterscheinung, beruht offenbar auf der Tatsache, daß der Explosionsverlauf bei Sprengstoffen von ungleicher chemischer Zusammensetzung einen sehr verschiedenen Charakter annehmen kann. Das in der zweiten und dritten Gruppe auftretende kleine, überaus kurze Zeit andauernde Flammenbild entspricht zweifellos der Detonation des Sprengstoffes selbst. Ist dies Bild in die Länge gezogen oder erscheint es umfangreich und von beträchtlicher Dauer, wie in der ersten Gruppe bei Gurdynamit, dann sind mehrere Deutungen zulässig. Entweder war die Detonation innerhalb des Stahlzylinders wegen des fehlenden Besatzes nicht vollständig und es verbrannte ein Teil des Sprengstoffs nachträglich, oder es enthält der Sprengstoff unverbrennliche, feste Bestandteile, die in glühendem Zustande aus dem Stahlzylinder herausgeschleudert wurden, oder es ist auch die dritte Möglichkeit vorhanden, daß eine Detonation überhaupt nicht zustande kam, vielmehr nur eine schnelle Verbrennung. Dieser letztgenannte Vorgang würde an die oben besprochene, in der Praxis nicht selten beobachtete unvollkommene Umsetzung von Sprengstoffen erinnern und den auskochenden oder auspfeifenden Sprengschüssen entsprechen, die durch unrichtige Verdämmung des Bohrloches oder durch Brüche im Kohlengebirge veranlaßt werden können. Das in der dritten Gruppe auftretende sekundäre Flammenbild, gekennzeichnet durch seine Trennung von der eigentlichen Sprengstoffflamme sowie durch Größe, wolkenartiges Aussehen und vor allem lange Dauer, hat völlig den Charakter einer Gasexplosion, entstanden, wie schon bemerkt, durch nachträgliche Entflammung der Explosionsgase des Sprengstoffs auf Kosten des Luftsauerstoffs. Es ist eine Schlagwetterexplosion kleinen Maßstabes, die

sich hier vor unseren Augen vollzieht. Der Vorgang wirft ein helles Schlaglicht auf die Bedingungen der Entstehung von Schlagwetterexplosionen überhaupt.

Fig. 14.





Photographisches Flammenbild von Pikrinsäure, der ein Zusatz von 5% Chlornatrium gegeben wurde. Die zweite ausgedehnte Flamme (vgl. Fig. 12) ist infolge des Zusatzes ausgeblieben.

Diese als sekundäre Flamme bezeichnete Verbrennungserscheinung kann naturgemäß nur dort auftreten, wo die vom Sprengschuß entwickelten verbrennlichen Gase den zu ihrer Verbrennung erforderlichen Sauerstoff vorfinden, also etwa auf die freie atmosphärische Luft treffen. Mit ganz anderen Verhältnissen ist aber zu rechnen, wenn der Sprengschuß in eine mit Schlagwettergas angereicherte Stollenluft abgetan wird. In einer Schlagwetteratmosphäre, die nicht mehr Sauerstoff verfügbar enthält, als zur Verbrennung des vorhandenen Schlagwettergases selbst ausreicht, wird für die Verbrennung der Explosionsgase des Sprengstoffs kein Sauerstoff übrig bleiben. Die sekundäre Flamme kann hier nicht entstehen und es wird ihr, die sich so leicht an freier Luft zu bilden vermag, kein Zündvorgang in der Schlagwetteratmosphäre entsprechen. Hingegen könnte in

einer gasärmeren Schlagwetteratmosphäre so viel Luftsauerstoff vorhanden sein, um nicht nur rechnungsmäßig für die Verbrennung des Methans auszureichen, sondern auch die nachträgliche Entflammungserscheinung herbeizuführen, der an freier Luft die sekundäre Flamme entspricht. Einen Parallelismus zwischen den sekundären Lichterscheinungen an freier Luft und Entflammungen in einer mit Schlagwettergas geschwängerten Grubenluft wird man demgemäß um so vollkommener nachweisen können, je weniger Gas im Stollen vorhanden war, je weniger sich die Zusammensetzung der Grubenluft von derjenigen der Atmosphäre über Tage entfernt. Solche gasärmeren Luftmischungen werden im Bergbau selbstverständlich häufiger anzutreffen sein als gasreiche.

Auch noch in weiterem Betracht liegen die Verhältnisse tief im Erdinnern anders, als dies bei den oben erwähnten Versuchen zum Studium der Explosionsflamme an freier Luft der Fall sein kann. Wir sehen davon ab, daß in der Anordnung von *Will* die Schüsse ohne Besatz aus der Mörserbohrung abgetan werden, während in der Grube ein gutes Besetzen des Sprengschusses zu den ersten Obliegenheiten des Schießmeisters gehört; denn man kann dem entgegenhalten, daß unter unglücklichen Umständen auch der beste Besatz seinen Zweck verfehlen könne und dann die Schußbedingungen des Experiments sich nicht mehr allzu weit von den ordnungsmäßigen entfernen. Vor allem haben wir die Schranken im Sinne, die im engen Stollen einer Kohlengrube den Explosionsgasen des Sprengschusses in bezug auf freie Ausdehnung und Abkühlung gezogen sind. Druck- und Temperaturabfall der anfänglich sehr stark komprimierten, hoch erhitzten Schußgase vollziehen sich hier notwendig langsamer als an freier Luft. Es kommt hinzu die Verhinderung der Luftsäule im Stollen am Ausweichen; es treten Wirbelbewegungen auf, die eine innige Mischung der Explosionsgase mit der Stollenluft befördern, derart, daß schließlich eine Reihe Umstände zusammentreffen, welche ganz allgemein die Geschwindigkeit chemischer Umsetzungen steigern und im besonderen die Entzündung vorhandener verbrennlicher Gase aus dem detonierten Sprengstoffe erleichtern.

Solche Erwägungen und noch andere mehr haben es erwünscht erscheinen lassen, die Prüfung der Sprengstoffe auf Schlagwettersicherheit nicht zu beschränken auf ein Studium ihrer Flammenbilder, sondern sie zu erweitern durch eine den praktischen Verhältnissen in der Grube sachgemäß angepaßte Versuchsanordnung, in welcher die Zündwirkung des Schusses sich in vollem Maße betätigen kann.

4. Die Schlagwetter-Versuchsstrecke.

Man würde unstreitig das beste Bild von der Natur und dem Werte eines Sicherheitssprengstoffes gewinnen, wenn es gelänge, alle einzelnen Faktoren, welche die Zündwirkung eines Sprengschusses zu begünstigen vermögen, in ihrer Bedeutung für einen beliebig vorliegenden Fall zutreffend

zu würdigen. Dieser Art des Vorgehens steht indessen entgegen, daß sie an die Methode der Untersuchung hohe Anforderungen stellt, die dem Hersteller und Verbraucher von Sprengstoffen, schon wegen der apparativen Einrichtungen und Schulung im Gebrauch derselben, nicht zugemutet werden können. Aus diesem Grunde liegt die Prüfung der Sicherheitssprengstoffe in den Händen der Schlagwetter-Versuchsstrecken. Die zu prüfenden Sprengstoffe werden in einem Schlagwettergemisch oder in ein Schlagwettergemisch hinein, welches sich in einem Versuchsstollen befindet, abgeschossen und man sieht zu, ob unter genau festgelegten Bedingungen Zündung eintritt oder nicht. Es handelt sich also um eine Prüfung, welche das Fazit der gesamten Eigenschaften der Sprengstoffe für die Sicherheit zieht nach einem Verfahren, das sich an die Verhältnisse der praktischen Anwendung der Sprengstoffe in der Grube anlehnt.

Aus verschiedenen, hier unerörtert bleibenden Gründen kann man bei der genannten Art der Prüfung nicht so vorgehen, wie es die technische Anwendung der Sprengstoffe mit sich bringt, wobei letztere eine gewisse Menge Kohle oder Gestein zertrümmern. Man muß sich darauf beschränken, den zu prüfenden Sprengstoff in einem Raume abzufeuern, der einer unterirdischen Strecke im wesentlichen nachgebildet ist, wobei indessen Kohle und Gestein nicht vorhanden sind, sondern lediglich ein Gemisch von Grubengas oder Kohlenstaub mit Luft. Eine solche Versuchsstrecke besteht gewöhnlich aus einer langen, hölzernen oder eisernen Galerie von rundem oder elliptischem Querschnitt. Die erste derartige Anlage entstand auf Veranlassung der wissenschaftlich-technischen Abteilung der preußischen Schlagwetterkommission im Jahre 1885 auf der Kohlengrube „König" bei Neunkirchen, und es wurden hier unter *Lohmanns* Leitung die ersten systematischen Untersuchungen über die größere oder geringere Zündgefahr von Sprengstoffen, namentlich von ausblasenden Schüssen, unter Benutzung der beim Kohlenbergbau damals verwendeten Sprengstoffe durchgeführt. Die für diese Arbeiten zur Verfügung gestellte Versuchsstrecke war ein oberirdisch angelegter Tunnel von 12 *m* Länge und einem elliptischen Querschnitte von 135 × 115 *cm*, also etwa entsprechend dem Raumverhältnis unter Tage beim Abbau der Kohle. Der zu prüfende Sprengstoff kam zunächst in einen Holzzylinder von 55 *mm* äußerem und 33 *mm* innerem Durchmesser und dieser in einen eisernen Zylinder, den Schießmörser. Der Holzzylinder hatte wohl eine doppelte Aufgabe zu erfüllen: er sollte den Schießmörser nicht allein vor rascher Zerstörung bewahren, sondern es war auch, wie es scheint, dem Holze in bezug auf seine Widerstandskraft, Verbrennlichkeit und dergleichen Verhalten beim Schuß die Rolle des Kohlengesteins zugedacht. Als Schlagwetter, in welches hineingeschossen wurde, diente ein 8%iges Gemisch aus natürlichem Grubengas mit Luft.

Lohmanns Forschungen und Resultate erregten in den beteiligten Kreisen großes Aufsehen und veranlaßten den Bau ähnlicher Versuchsstrecken in allen Kohlenbergbau treibenden Ländern, wobei man die von ihm ausgeprobten Versuchsbedingungen im allgemeinen zum Vorbilde nahm.

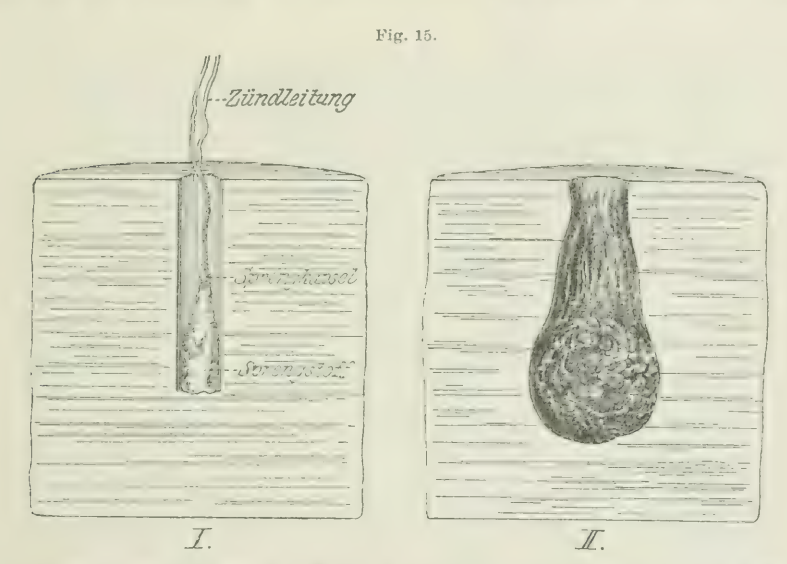
So entstand die unter den deutschen Versuchsstrecken bekannteste zu Gelsenkirchen, in welcher die im westfälischen Kohlenrevier gebrauchten Sprengstoffe regelmäßigen Prüfungen auf Schlagwettersicherheit unterworfen werden. Die Arbeiten dieser Versuchsstrecke waren es in erster Linie, die anspornend auf die Industrie wirkten, neue, schlagwettersichere Sprengstoffe zu konstruieren, um auf diesem Wege wenigstens eine Hauptursache der häufigen Bergwerkskatastrophen nach Möglichkeit aus der Welt zu schaffen. Die Gelsenkirchener Versuchsstrecke hat ebenfalls elliptischen Querschnitt von rund 2 *m*² Fläche und eine Länge von 35 *m*. Der Schießmörser aus Stahl hat eine Bohrung von 55 *mm* Weite und 575 *mm* Tiefe. Es werden die Sprengstoffe zum Zwecke der Prüfung grundsätzlich nur in Patronenform mit einem Durchmesser von 35 *mm* verwendet und die einzelnen Patronen nicht nebeneinander, sondern übereinander angeordnet. Die Sprengstoffladung bleibt ohne Besatz. Als Schlagwetter verwendet man ein Gemisch von Luft mit 8 bis 9% natürlichem Grubengas. Bis vor kurzem setzte man dieser Mischung Kohlenstaub hinzu, da ja jeder Schuß in der Kohlengrube, einerlei ob Schlagwetter vorhanden ist oder nicht, Kohlenstaub erzeugt und aufwirbelt. Nachdem indessen erkannt worden ist, daß manche Sprengstoffe gegen ein Gemisch von Schlagwetter und Kohlenstaub sicherer sind als gegen Schlagwetter allein, dieses also unter Umständen zündgefährlicher sein kann, wenn es frei von Kohlenstaub ist, hat man beschlossen, die Sprengstoffe künftig nur gegen Schlagwetter allein und Kohlenstaub allein zu prüfen. Ein Sprengstoff wird in Gelsenkirchen als hinreichend schlagwettersicher erachtet, wenn er bei einer für die Praxis noch brauchbaren, demnach nicht zu kleinen Lademenge bei fünf aufeinander folgenden Schüssen keine Zündung ergibt; hierbei werden die Schüsse für Schlagwetter und Kohlenstaub besonders gezählt. Bei allen in dieser Versuchsstrecke geprüften Sprengstoffen wird zugleich eine Prüfung auf Sprengwirkung vermittelst des *Trauzl*schen Bleiblocks vorgenommen, wobei man von dem Gedanken ausgeht, daß hohe Schlagwettersicherheit eines Sprengstoffs nur dann praktischen Wert hat, wenn eine genügende Sprengwirkung damit verbunden ist.

Diese Prüfung auf Sprengwirkung findet folgendermaßen statt. Die Explosion des Sprengstoffs wird in einem massiven Bleizylinder von 200 *mm* Höhe und 200 *mm* Durchmesser vorgenommen, der eine zentrale Bohrung von 125 *mm* Tiefe und 25 *mm* Weite besitzt. In die Bohrung des Bleizylinders bringt man 10 *g* des zu prüfenden Sprengstoffs, mit Sprengkapsel und elektrischem Zünder versehen, füllt den übrig gebliebenen Raum der Bohrung mit einem Besatze aus trockenem Sande und feuert ab. Es entsteht eine flaschenförmige Höhlung, welche durch Eingießen von Wasser aus einem graduierten Gefäß gemessen wird. Die Erfahrung lehrt, daß von der verfügbaren Kraft eines Sprengstoffs im allgemeinen um so mehr zur Ausbauchung des Bleizylinders verwendet wird, je kräftiger der Sprengstoff ist. Eine Ausbauchung von 250 bis 300 *cm*³ kennzeichnet den geprüften Sprengstoff als hinreichend kräftig für die Verwendung im Kohlenberg-

bau. Auf Fig. 15 ist je eine Hälfte des *Trauz*schen Bleiblocks dargestellt, teils in dem Zustande vor dem Abschuß nebst Sprengstoffüllung und elektrischer Sprengkapsel, teils nach dem Abschuß, wobei der ehemalige Inhalt vollkommen zerstäubte.

In Österreich hat man seit dem Jahre 1886 Versuchsstrecken, und zwar in Mährisch-Ostrau und in Segen Gottes. In beiden wird in einem Gemisch aus natürlichem Grubengas und Luft geschossen oder in Kohlenstaub. Der Schuß erfolgt aber nicht, wie in den vorerwähnten Strecken, aus einem Mörser, sondern es wird die Patrone freistehend zur Explosion gebracht. Unter der Sprengstoffpatrone steht ein Bleizylinder, dessen Stauchung die Leistung des explodierenden Sprengstoffs messen, zugleich

Fig. 15.



I. *Trauz*scher Bleizylinder mit Sprengstoff und Sprengkapsel in der Bohrung vor dem Abschuß; II. derselbe nach dem Abschuß. Die Bleizylinderbohrung ist stark ausgehöhlt. Der entstandene Hohlraum gilt als Maß für die Sprengkraft des Sprengstoffes.

ein Urteil über die mehr oder minder vollständige Detonation ermöglichen soll. Diese Art der Prüfung führt hinsichtlich der Mengen Sprengstoff, welche noch als schlagwettersicher angesehen werden können, zu ganz anderen Ergebnissen als die deutsche Methode; immerhin sind Unterschiede in der Zündgefährlichkeit erkennbar, so daß sich die Sprengstoffe nach dem Grade ihrer Schlagwettersicherheit abstufen lassen.

Das Gleiche gilt von dem in England üblichen Verfahren der Prüfung von Sprengstoffen auf Schlagwettersicherheit. Die staatliche Versuchsstrecke in Woolwich hat einen kreisförmigen Querschnitt von etwa 0·7 *m* Durchmesser und eine Länge von nur 9 *m*. Geschossen wird unter Besatz des Sprengstoffes in ein sehr empfindliches Gemisch von 15 Teilen Leuchtgas und 85 Teilen Luft. Es wird diejenige Sprengstoffmenge geprüft, deren

Sprengwirkung, am ballistischen Pendel gemessen, derjenigen von 112 *g* Dynamit (mit 75% Nitroglyzerin) gleichkommt.

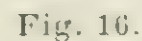
Das für diesen Zweck dienende ballistische Pendel, welches in unmittelbarer Nähe der Versuchsstrecke aufgestellt ist, besteht aus einem pendelnd aufgehängten schweren Stahlmörser von 5 Tonnen Gewicht und 13 Zoll Durchmesser. Um die Kraft eines Sprengstoffs zu ermitteln, wird ein gewöhnlicher Schießmörser, wie er in den Versuchsstrecken gebraucht wird, mit einer abgewogenen Sprengstoffmenge geladen und der Schuß mit trockenem Lehm im Gewichte von 2 Pfund besetzt. Der Schießmörser wird nun auf eine Entfernung von 2 Zoll der Mündung des Pendelmörsers gegenübergestellt und abgefeuert. Die Schußgase treiben den Pendelmörser zurück und sein größter Ausschlag wird an einem verschiebbaren Maßstabe abgelesen. Es wurde gefunden, daß 4 Unzen (112 *g*) Dynamit einen Ausschlag von 3·2 Zoll ergeben, und man nahm hieraus Veranlassung, für alle auf Schlagwettersicherheit zu prüfenden Sprengstoffe diejenige Ladungsmenge vorzuschreiben, welche im ballistischen Pendel einen Ausschlag von 3·2 Zoll ergibt.

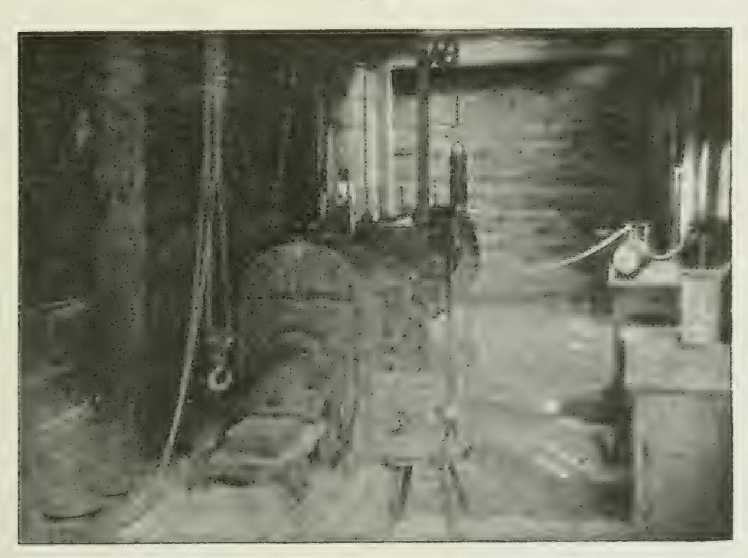
Die Prüfung auf Schlagwettersicherheit in der englischen Versuchsstrecke beginnt damit, daß 10 Schüsse unter einem etwa 30 *cm* langen Besatz abgegeben werden, dann 10 andere Schüsse mit ³/₄ jener Menge unter einem nur 23 *cm* langen Besatz. Ein Sprengstoff, der zum Kohlenbergbau zugelassen werden soll, darf unter keinem der 20 Schüsse Zündung veranlassen oder unvollständig detonieren. Indessen kann nach Ermessen des Prüfers ein Schuß wiederholt werden, wenn der Prüfende die Überzeugung hat, daß das ungenügende Ergebnis dieses Schusses nicht durch Eigenschaften des Sprengstoffes, sondern durch z u f ä l l i g m i t w i r k e n d e, n i c h t n ä h e r b e k a n n t e Ursachen herbeigeführt ist. Der Sprengstoff kommt, wenn die Prüfung genügend ausfiel, auf die Liste der permitted explosives; die Patronen erhalten ein besonderes Kennzeichen.

Von der Ansicht ausgehend, daß man mit handlichen Apparaten rascher und vielleicht auch sicherer arbeite, hat *Will* vor kurzem eine Versuchsstrecke in ungewöhnlich kleinen Raumverhältnissen erbauen lassen, allerdings in erster Linie nicht zu dem Zwecke, in eine praktisch verwertbare Prüfung von Sprengstoffen auf Schlagwettersicherheit einzutreten. Es handelte sich vielmehr zunächst um Weiterführung der oben erwähnten Versuche über den Charakter der Explosionsflamme von Sprengstoffen, im besonderen darum, den Schuß, anstatt wie dort in die freie Luft, in ein entzündliches Gasgemenge abzufeuern und festzustellen, inwieweit der ungleiche Charakter der Explosionsflamme verschiedener Sprengstoffe sich widerspiegele in ihrer größeren oder geringeren Fähigkeit zur Zündung von Schlagwettern oder Kohlenstaub. Die Verwendung einer kleinen Menge Sprengstoff für jene flammenphotographischen Versuche, in der Regel nicht mehr als 10 *g*, wies auf die Zweckmäßigkeit einer dieser kleinen Menge Sprengstoff angepaßten Versuchsstrecke hin. Im weiteren Verlaufe konnte

die Frage beantwortet werden, ob eine so kleine Versuchsstrecke auch für die praktische Prüfung von Sprengstoffen auf Schlagwettersicherheit verwendbar sei oder ob sie gar mehr leiste, als die groß dimensionierten, entsprechend mehr Zeit und Geld in Anspruch nehmenden, nach dem Vorbilde der Gelsenkirchener angelegten Versuchsstrecken.

Die in Rede stehende kleine Versuchsstrecke (Fig. 16) hat so gute Dienste geleistet, daß sie eine nähere Beschreibung verdient. Sie bestand aus einer nur 3 *m* langen Röhre von elliptischem Querschnitt, einer lichten Höhe von 60 *cm* und einer lichten Breite von 45 *cm*. Das erste Drittel der Röhre, die eigentliche Explosionskammer, war durch eine Wand aus Pergamentpapier von dem übrigen Rohrstück abgetrennt und faßte 0·215 cm^3 Schlagwettergas. Die Sprengstoffladung, einschließlich Sprengkapsel, befand sich in dem Bohrloche eines kleinen, stählernen Schießmörsers, der an eine in der Explosionskammer ausgesparte Öffnung dicht schließend angeschoben werden konnte. Die ganze Anlage war derart umbaut, daß Temperatur und Feuchtigkeit der Luft während der Versuchszeit konstant gehalten und namentlich auch der bei großen Versuchsstrecken zuweilen störend zur Geltung kommende Einfluß des Windes und der Windrichtung außer Betracht bleiben konnte.


Fig. 16.



Versuchsstrecke für Sicherheitssprengstoffe. Aus einem kleinen Stahlmörser wird ein Sprengschuß in ein Schlagwettergas oder Kohlenstaub-Luftgemenge hineingeschossen. Die größte Ladung, Grenzladung, welche, ohne Entzündung des Gases zu verursachen, angewandt werden kann, gilt als relatives Maß für die Schlagwettersicherheit des Sprengstoffes.

Beim Arbeiten mit Versuchsstrecken und ähnlichen Einrichtungen ist es natürlich von Wichtigkeit, nach einem abgegebenen Schusse nicht

darüber im Zweifel zu sein, ob der Schuß das Schlagwetter gezündet hat oder nicht. Um dies mit einiger Verläßlichkeit feststellen zu können, hat man sowohl die Explosionskammern wie auch den übrigen Teil des Versuchsstollens mit Beobachtungsfenstern aus sehr starkem Glase versehen. Zündet ein Schuß das Schlagwetter, dann kommt dies dem Auge des Beobachters darin erkennbar zum Ausdruck, daß das helle Aufleuchten des Fensterhintergrundes sich weiter erstreckt als durch einen nicht zündenden oder in Luft abgefeuerten Schuß. Auch Ventile, die auf verschiedene Teile der Strecke verteilt sind und durch den Druck der Gasexplosion gehoben werden, können als Indikatoren Dienste leisten. Bei Kohlenstaubentzündungen pflegt man die rötliche Färbung der Flamme und die Bildung von Sinterungsprodukten der Kohle, den Kohleperlen, als entscheidendes Merkmal anzusprechen.

Was nun das Prinzip der Prüfung von Sprengstoffen auf Sicherheit gegen Schlagwetter und Kohlenstaub in den Versuchsstrecken anlangt, so besteht dies in Deutschland und Belgien darin, daß man steigende Mengen des Sprengstoffs aus dem Schießmörser in ein Schlagwettergemisch bestimmten Gehalts an Methan oder Kohlenstaub hineinschießt und diejenige Ladung ermittelt, welche noch zur Detonation gebracht werden kann, ohne das Schlagwettergemisch zu entzünden. Erfahrungsgemäß hört für jeden bisher gefertigten Sprengstoff die Schlagwettersicherheit bei einer gewissen Höchstladung auf, offenbar deshalb, weil mit steigender Menge Sprengstoff alle oder einzelne der oben besprochenen Momente, welche die Entzündung von Methan-Luftgemischen begünstigen, zum Beispiel Dauer der Erhitzung des Schlagwettergases, Intensität der in dem Rohre der Versuchsstrecke auftretenden Kompressionswelle, Menge des Katalysators, immer stärker hervortreten. *Winkhaus* hat im Jahre 1896 diese Höchstladung, auch Grenzladung genannt, als ein Maß für die relative Schlagwettersicherheit der Sprengstoffe eingeführt, und seitdem die Erprobung der Sprengstoffe in Schlagwetterstrecken zu allgemeiner Anerkennung gelangt ist, werden von vielen Kohlengruben nur solche Sprengstoffe zur Schießarbeit zugelassen, die in der Versuchsstrecke eine als genügend hoch erachtete Grenzladung ergeben. Ein Beispiel möge das Gesagte erläutern: es handelte sich um die Ermittlung der Schlagwettersicherheit von Neuwestfalit gegenüber einem 9%igen Gemenge aus natürlichem Grubengas mit Luft. Der zu prüfende Sprengstoff besaß die Zusammensetzung:

Ammonnitrat	90	Teile
Harz	5	„
Kaliumbichromat	5	„

Der Beschuß begann mit einer Ladung des Schießmörsers von 500 *g* und ergab Zündung des Schlagwettergemenges. Es wurde dann, wie folgt, in der Prüfung fortgefahren:

Sprengschußladung	Schlagwetter
400 g	Zündung
400 g	keine Zündung
500 g	Zündung
300 g	keine Zündung
300 g	Zündung
250 g	keine Zündung
250 g	" "
250 g	Zündung
200 g	"
150 g	keine Zündung
150 g	" "
150 g	Zündung
100 g	keine Zündung
100 g	" "

Die Grenzladung für diesen Sprengstoff ergab sich schließlich zu nur 100 g, weil erst mit dieser Ladung unter fünf Schüssen keine Zündung des 9 %igen Schlagwettergemenges erhalten wurde. Aus der Übersicht über die Versuchsresultate geht ferner der bemerkenswerte Umstand hervor, daß zuweilen weit größere Sprengstoffladungen keine Zündung bewirkten: beispielsweise waren unter 3 Schuß mit je 250 g Ladung 2 nicht zündend, und sogar mit 400 g Ladung war unter 2 Schüssen 1 nicht zündend. Die Grenzladung läßt sich also nur durch eine größere Anzahl Schüsse, unter möglichster Beobachtung gleichmäßiger Versuchsbedingungen während der ganzen Versuchsdauer, mit befriedigender Sicherheit festlegen.

Leider stellt die mit so vieler Mühe erschossene Grenzladung nur einen Vergleichswert, keineswegs ein absolutes Maß für den Sicherheitsgrad der Sprengstoffe gegenüber den in Kohlengruben lauernden Schlagwetter- oder Kohlenstaubgefahren dar. Jede Katastrophe, jede weitere Erfahrung auf diesem Gebiete rechtfertigen aufs neue jene einschränkende Bemerkung, und bei genauerer Betrachtung der Sachlage konnte man kaum ein anderes Ergebnis erwarten. Nicht nur werden die Schußbedingungen in der Versuchsstrecke ausdrücklich anders gewählt, als die Schießarbeit im Grubenbetriebe sie mit sich bringt, nicht nur werden seitens verschiedener Versuchsstrecken ungleiche Werte über die Höhe der Grenzladung für ein und denselben Sprengstoff erschossen, selbst in ein und derselben Versuchsstrecke stehen die zu verschiedenen Zeiten erschossenen Zahlen nicht immer in befriedigender Übereinstimmung miteinander. Die Gewähr für Sicherheit, welche der Bergbau eben durch Schaffung von Versuchsstrecken zu gewinnen hofft, kann die Grenzladung nicht bieten, so lange sie in unkontrollierbarem Maße von kleinen Schwankungen in den Schußbedingungen beeinflußt wird. Nichtsdestoweniger ist die Aufstellung des Begriffs der Grenzladung für die weitere Entwicklung der Industrie der Sicherheitssprengstoffe überaus förderlich gewesen, und die zu überwindende Schwierig-

keit liegt mehr darin, die Versuchsbedingungen so genau zu präzisieren, daß man sicher sein könnte, jederzeit ein und denselben Betrag für die Grenzladung wiederzufinden.

Beim Vergleich von Grenzladungszahlen verschiedener Versuchsstrecken für einen gegebenen Sprengstoff stößt man zunächst auf den merkwürdigen Einfluß der Dimension der Versuchsstrecke auf die Höhe der Grenzladung. Die Grenzladungszahlen, die also dadurch definiert sind, daß sie die größte Ladung des Schießmörsers angeben, welche noch zur Detonation gebracht werden kann, ohne das Schlagwetter oder Kohlenstaub-Luftgemisch zu entzünden, wachsen mit steigendem Querschnitt der Versuchsstrecke, und zwar erfolgt diese, an sich schon rätselhafte, Erscheinung nicht einmal in proportionalen Verhältnissen, sondern in rascherem Tempo. Einem Berichte des englischen Explosivstoff-Inspektors seien folgende Vergleichsdaten entnommen:

Querschnitt der Versuchsstrecke . . m^2	0·456	1·65	1·91
Höhe der Grenzladung . . . . . g	< 50	350	500

In der engsten Versuchsstrecke mit nur 0·456 m^2 Querschnitt wurde das Schlagwettergas von weniger als 50 g des in Anwendung gekommenen Sprengstoffs gezündet, in der weitesten Strecke mit einem Querschnitte von 1·91 m^2 erst von mehr als 500 g Ladung. Im vorliegenden Beispiele mögen auch wohl noch andere Versuchsbedingungen als nur die Größe der Strecke etwas verschieden gewesen sein. Dies ist besonders zu mutmaßen hinsichtlich der Dimensionen des Schießmörsers, da sie dem Querschnitte der Versuchsstrecke angepaßt zu werden pflegen; auch stimmten wohl die Schlagwettergemische nicht völlig überein, wie gewiß noch manche andere, zum Teil unübersehbare Versuchsbedingungen, die alle auf die Höhe der Grenzladung von Einfluß sein können. Immerhin bleibt die bemerkenswerte Tatsache bestehen, daß in engen Versuchsstrecken eine weit kleinere Grenzladung ermittelt wird, als in weiten Versuchsstrecken.

Dieser Befund bietet, wenigstens im ersten Augenblicke der Kenntnisnahme, nicht weniger Befremdendes, als wollte man behaupten, mit einem kleinen Streichhölzchen entzünde man eine Gasflamme leichter als mit einem großen. Die tägliche Erfahrung und Beobachtungen auf verwandten Gebieten lassen das Entgegengesetzte erwarten. So hat *Emich* gezeigt, daß, unter normalen Verhältnissen von Temperatur und Druck, Induktionsfunken von weniger als 0·22 *mm* Länge Knallgas nicht zünden, wohl aber längere Funken. Nach *Berthelot* und *Vieille* pflanzt sich die Detonation eines explosiblen gasförmigen, flüssigen oder festen Systems leichter und mit größerer Geschwindigkeit durch weite als durch enge Röhren fort. Der Explosionsdruck wird, unter sonst gleichen Bedingungen, im größeren Gefäße höher gemessen als im kleineren. Alle diese Erscheinungen erklären sich im letzten Grunde aus den verschiedenen Abkühlungsverhältnissen: infolge rascherer Abkühlung der Gasmasse im engeren Gefäß wird ein

stärker verzögernder Einfluß auf die Gesamtheit der eine Explosion auslösenden Vorgänge ausgeübt.

Man hätte demgemäß recht wohl der Meinung sein können, in weiteren Versuchsstrecken werde die Entflammung des Schlagwettergases leichter, jedenfalls nicht schwerer erfolgen. als in engen Versuchsstrecken. Der anscheinende Widerspruch schwindet, sobald man die als zulässig bereits erkannte Annahme macht, daß unmeßbar kurze Zeit dauernde Zündquellen, und um eine solche handelt es sich bei der Detonationsflamme, wie die photographischen Bilder der primären Flamme beweisen. überhaupt keine Zündwirkung auf explosibles Gas ausüben. daß vielmehr Zündursachen in Tätigkeit treten müssen, die während einer nicht allzu kurzen Zeit wirksam sind. Jede Zündung beansprucht Zeit. wenn auch nur. wegen der großen Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Temperatursteigerung, eine geringe. Für Methan-Luftgemenge, dem Schlagwettergase der Kohlengruben, wurde als besonderes Merkmal hervorgehoben. daß sie zur Zündung eine relativ lange Zeit bedürfen. Zwar nimmt die Dauer der primären Sprengschußflamme mit wachsender Sprengstoffmenge zu. und auch die von der Sprengkapsel eingeleitete Detonation bedarf zur Ausbreitung durch die ganze Patronenreihe bis ans Ende des Bohrloches einer entsprechend längeren Zeit, je länger diese Reihe selbst ist; aber auch dann noch verläuft der Vorgang, welcher der primären Flamme auf den Photographien entspricht, viel zu kurzdauernd, als daß er zur Entzündung eines aus Methan und Luft bestehenden Schlagwettergemenges hinreichend wäre. Diese Sachlage wird nicht wesentlich verändert, wenn man anstatt Methan das viel entzündlichere Leuchtgas wählt. Ein englischer Untersuchungsausschuß, der von der Vereinigung der Bergwerks- und Maschineningenieure Nordenglands mit der Prüfung von Sicherheitssprengstoffen betraut worden war, beobachtete oft eine deutliche Sprengschußflamme in der Leuchtgas-Luftmischung, ohne daß diese zur Entzündung kam. In allen Fällen machte sich eine deutliche Verzögerung der Entzündung geltend, und es kam dies auch darin zum Ausdruck, daß die Entzündung in der Regel erst in einer Entfernung von mehreren Fuß von der Mündung des Schießmörsers begann. Nun wissen wir, daß jede Explosion einen Kompressionswellenzug in das umgebende Medium hineinsendet und daß die Kompressionswelle, indem sie das entzündliche Gasgemisch adiabatisch zusammendrückt. es zugleich erhitzt. Es wurde an mehreren Beispielen gezeigt. daß plötzliche Drucksteigerungen vollkommen genügen, um verbrennliche Gasgemische zu entzünden. Ein analoger Vorgang findet in jeder Versuchsstrecke statt. Bei gleichem Kompressionsdruck innerhalb zweier Gasmassen von gleicher Beschaffenheit sind offenbar auch die Aussichten auf Entzündung die gleichen. In zwei verschieden dimensionierten Versuchsstrecken herrscht rechnerisch dann gleicher Kompressionsdruck. wenn die Ladungen eines gegebenen Sprengstoffes im Verhältnis der Querschnitte der Stollen zueinander stehen. Dies Verhältnis der Grenzladungen wird aber nicht proportional den Dimensionen der Versuchsstrecken sich ändern, weil die Ab-

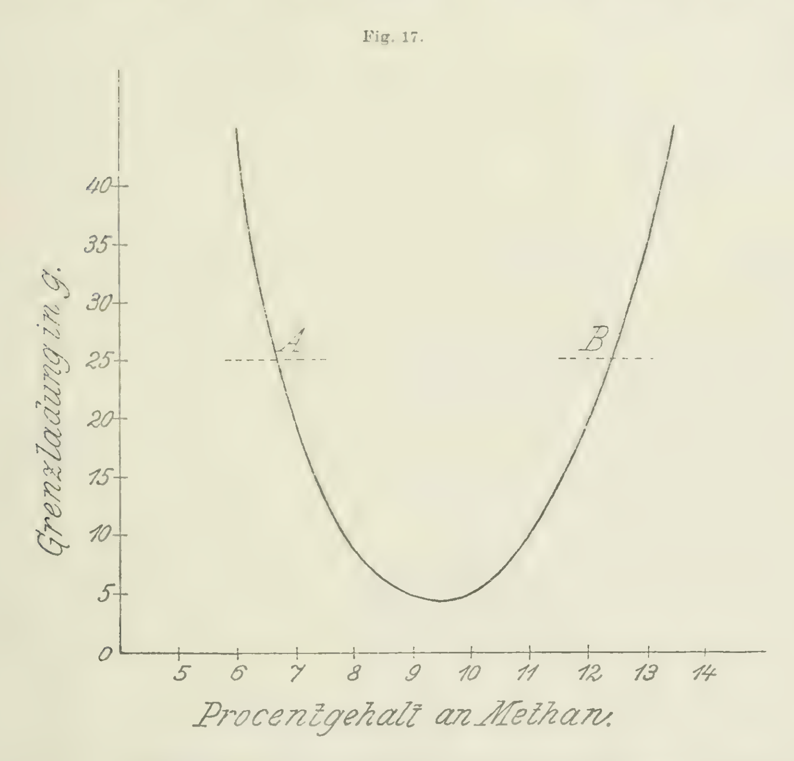
kühlungsgeschwindigkeit der Gasmassen in verschieden dimensionierten Räumen, deren Wandungen überdies vielleicht wechselnde Leitfähigkeit besitzen, ungleich groß ist.

Die Tatsache verschieden hoher Grenzladungen für ein und denselben Sprengstoff, je nach dem Querschnitte des Versuchsstollens, ist für den Bergbau insofern von Bedeutung, als daraus gefolgert werden muß, daß in engen Grubenbauen ein unglücklicher Sprengschuß mit einer relativ geringen Ladung schlagwettergefährlich werden kann, die in geräumigeren Förderstrecken noch völlig sicher wäre. Jede lokale Querschnittsverengung des Stollens kann von Einfluß in dieser Richtung sein. So wurde beispielsweise in der Gelsenkirchener Versuchsstrecke schon bei 10 *g* einer Gelatinedynamitladung Zündung von Kohlenstaub erreicht, wenn in ungefähr $^3/_4$ *m* Entfernung von der Mörsermündung eine Eisenplatte von 0·25 m^2 Fläche quer zur Stollenrichtung in dem Stollen frei aufgehängt wurde. Ohne dieses Hindernis bewirkte derselbe Sprengstoff erst bei 40 *g* Mörserladung die Zündung des Kohlenstaubes. Bei Schlagwettergemischen ließ sich ein Einfluß jener Versuchsanordnung nicht konstatieren, obwohl er zweifellos auch hier vorhanden sein wird.

Wenngleich es hiernach scheint, als werde der Begriff der Grenzladung dem praktischen Bedürfnisse durchaus nicht gerecht, so wird doch sein Wert als Vergleichsgrundlage durch solche Einflüsse, wie die des Querschnitts der Strecke, nicht erschüttert, weil alle Sprengstoffe in nahezu gleichem Grade davon betroffen werden. Die Reihenfolge der Sprengstoffe, gezählt von Sprengstofftypen, die Schlagwetter sehr leicht zünden (Schwarzpulver, Dynamit), über solche mittlerer Schlagwettersicherheit (Ammonnitratsprengstoffe, Wetterdynamite) bis hinauf zu Sprengstofftypen höchster Schlagwettersicherheit (Kohlenkarbonit, Chromammonit) bleibt ungeändert, einerlei, ob man die Grenzladungen in einer großen Versuchsstrecke, wie der Gelsenkirchener mit fast 2 m^2 Querschnitt, oder der kleinen *Will*schen von nur rund 0·2 m^2 Querschnitt ermittelt. Die in der genannten kleinen Versuchsstrecke erschossenen Grenzladungen betragen im Durchschnitt etwa den 15. Teil der in der großen Strecke erhaltenen; im einzelnen schwankt dies Verhältnis, je nach der Natur des Sprengstoffes, zwischen dem 5. und 20. Teile; aber das Urteil über den größeren oder geringeren Grad der Schlagwettersicherheit irgend eines Sprengstoffes wird durch den Einfluß des Streckenquerschnittes nicht in Frage gestellt. Die Unterschiede in den Grenzladungen der verschiedenen Sprengstofftypen blieben auch in der kleinsten Versuchsstrecke hinreichend groß, um deutlich erkannt werden zu können, so daß man an eine bestimmte Dimension des Versuchsstollens nicht gebunden ist. Erwägt man die sonstigen Vorteile einer so kleinen Strecke, namentlich die bequeme Handhabung, so steht ihrer Empfehlung, auch zur Prüfung der Sprengstoffe für den Bergbau, nichts im Wege; ihre weitere Verbreitung würde die Konstruktion neuer schlagwettersicherer Sprengstoffe erleichtern und nicht zuletzt die Schlagwetterfrage klären helfen.

Schwerer wiegend als das nicht erhebliche Bedenken, welches soeben ausgesprochen wurde, wonach ein ungleicher Querschnitt der Versuchsstrecken nicht zu ein und derselben kritischen Ladungsgröße für einen gegebenen Sprengstoff führe, ist die Erkenntnis, daß ein bestimmter Wert für die Grenzladung geknüpft ist an eine bestimmte Konzentration des verbrennlichen Anteils im Schlagwettergemisch. *Will* hat mit Hilfe der kleinen Versuchsstrecke diese Frage studiert. Es wurde für verschiedene brennbare Substanzen (Methan, Leuchtgas, Petroläther) in Mischung mit Luft die allgemeine Beziehung zwischen Konzentration dieser Substanzen im Schlag-

Fig. 17.



Änderung der Grenzladung (vgl. Fig. 16) mit der Konzentration des Schlagwettergases an Methan.

wettergemisch und Entzündungsfähigkeit desselben durch Sprengschüsse untersucht und ein Ergebnis gewonnen, aus dem sich folgende Schlüsse ziehen lassen.

Mit zunehmender Konzentration des verbrennlichen Anteils einer Gas-Luftmischung nimmt anfangs die Grenzladung ab, erreicht ein Minimum und steigt dann wiederum an. Obenstehendes Diagramm (Fig. 17) veranschaulicht diese Verhältnisse an einem bestimmten Sprengstoffe, dem Astralit, für Methan-Luftgemische verschiedener Konzentration an Methan. Während zum Beispiel ein Schlagwetter mit 6·5% Methan von 30 *g* Astralit

nicht gezündet wurde, erfolgte die Zündung des 9%igen Schlagwettergemisches schon mit 5 *g* Mörserladung; mit weiter zunehmender Konzentration des Methans stieg die zur Zündung erforderliche Grenzladung wiederum auf über 30 *g* Astralit, als das Schlagwetter 12·5% Methangehalt erreichte.

Die Grenzladung erreicht ihr Minimum dann, wenn der Sauerstoffgehalt der Gas-Luftmischung zur vollkommenen Verbrennung ihres verbrennlichen Anteils gerade eben genügt. Bei dieser Zusammensetzung des Gasgemisches erreichen sowohl Wärmeentwicklung wie auch Geschwindigkeit der Fortpflanzung des Verbrennungsvorganges (vgl. Fig. 1) ihr Maximum, und es unterliegt keinem Zweifel, daß alle diese Faktoren in geringerem oder höherem Grade einander gegenseitig bedingen. Im Falle der Verwendung von Astralit im Schießmörser der Versuchsstrecke ergab sich eine Grenzladung von 5 *g* oder noch weniger, wenn die Konzentration des verbrennlichen Anteils betrug:

beim Methan-Luftgemisch	. . . . 9%	Methan
„ Leuchtgas-Luftgemisch	. . . 16%	Leuchtgas
„ Petroläther-Luftgemisch	. . 2%	Petroläther

Es sind diese Konzentrationen sehr angenähert diejenigen, welchen eine völlige Verbrennung des entzündlichen Anteils zu Kohlensäure und Wasserdampf durch den vorhandenen Luftsauerstoff entspricht.

Jeder Grenzladung — abgesehen von der Minimalgrenzladung — entsprechen zwei Konzentrationsverhältnisse des verbrennlichen Anteils einer Gas-Luftmischung, von denen das eine Überschuß an Sauerstoff (in Fig. 17 zum Beispiel der Punkt *A*), das andere Mangel an Sauerstoff (Punkt *B*) aufweist. So zum Beispiel werden sowohl das 6·5%ige wie das 12·5%ige Methan-Luftgemisch beide von 35 *g* Astralit gezündet; zwischen den genannten Mischungsverhältnissen liegen leichter entzündliche Mischungen, jenseits schwerer entzündliche.

Bei Gelegenheit dieser Versuchsreihen wurde ferner bemerkt, daß Ausdehnung und Leuchtkraft der Schlagwetter-Explosionsflamme wachsen mit steigender Konzentration des verbrennlichen Anteils der Gas-Luftmischung, sowie daß das Maximum der Explosionswirkung, soweit sich letztere durch Knall, Fortschleudern des die Explosionskammer der Versuchsstrecke abschließenden Papieres etc. zu erkennen gibt, mit dem Minimum der Grenzladung, also der kleinsten Wirkung von seiten des Sprengstoffes, zusammenfällt.

Nach dem Ergebnisse dieser Versuche hat in engen Stollen schon eine geringe Veränderung der Zusammensetzung des Schlagwetters eine sehr merkliche Verschiebung der Grenzladung zur Folge, und es ist deswegen eine zuverlässige Analyse des Schlagwetters für die Prüfung der Sprengstoffe in den Versuchsstrecken kleiner Dimension notwendiger noch als in den großen Versuchsstrecken. Daß auch in den großen Versuchsstrecken

die Höhe der Grenzladung erheblich beeinflußt wird von der Konzentration des verbrennlichen Anteils im Schlagwettergemenge, läßt sich aus nachfolgenden, von *Winkhaus* erschossenen Resultaten schließen, die auf eine Mörserladung von 600 *g* Sprengstoff Bezug haben und angeben, ob mit dieser Ladung bei der jeweils angegebenen Konzentration des Schlagwettergases an Methan Zündung des Schlagwetters eintrat oder nicht.

Sicherheitssprengstoff	Konzentration des Schlagwettergases an Methan			
	6·5%	7%	8%	9%
Dahmenit A	keine Zündung	Zündung	Zündung	Zündung
Neuwestfalit	„ „	keine Zündung	„	„
Roburit I	„ „	„ „	„	„
Kohlenkarbonit . . .	„ „	„ „	keine Zündung	keine Zündung
Köln-Rottweiler Sicherheitssprengpulver .	Zündung	Zündung	Zündung	Zündung

Das 6·5%ige Methan-Luftgemisch wurde von Dahmenit A mit 600 *g* noch nicht gezündet, während das 9%ige Methan-Luftgemisch bereits von 100 *g* desselben Sprengstoffs zur Explosion gebracht wurde. Die erstgenannte Gasmischung befindet sich nahe der unteren Explosionsgrenze, das heißt sie wird für Zündquellen und, im allgemeinen, auch für Sprengschüsse unentflammbar; die zweitgenannte Mischung dagegen ist durch ein Maximum der Entflammbarkeit ausgezeichnet.

Hat man an Hand derartiger Untersuchungen die Verschiebung der Grenzladung infolge Konzentrationsänderungen des Schlagwettergases für einen bestimmten Sprengstoff ermittelt, so ist der gefundene Betrag zunächst nur für diesen einen Sprengstoff gültig und nicht für andersartige Sprengstoffe; ja, es wird die Sachlage besonders verwickelt dadurch, daß solche Verschiebungen nicht einmal mehr mit angenäherter Proportionalität vor sich gehen, wie dies für Änderungen des Querschnitts der Versuchsstrecke noch leidlich zutrifft, sondern individuell für die einzelnen Sprengstoffe. Auch dieser Umstand ist von großer Bedeutung, wenn es sich um relative Feststellung der Schlagwettersicherheit von Sprengstoffen handelt. *Winkhaus* hat über die hier vorliegenden, wenig durchsichtigen Verhältnisse schon vor längerer Zeit Andeutungen fallen lassen; doch scheinen sie sich erst ganz neuerdings durch die Arbeiten von *Will* und von *Beyling* ein wenig aufzuhellen. Ein Beispiel wird das Gesagte erläutern. Es wurden von *Will* drei typische Sprengstoffe in zwei Leuchtgas-Luftmischungen mit verschiedener Konzentration an Leuchtgas geschossen und für jede Gasmischung die Grenzladung festgestellt. Die Frage war: Erfolgen die Änderungen der Grenzladung im gleichen Sinne und für jeden Sprengstoff in gleichem Betrage, oder, sofern dies nicht der Fall sein sollte, welche Gesetzmäßigkeit liegt den Änderungen zugrunde? Die Ergebnisse sind kurz zusammengefaßt folgende:

Sprengstoff	Grenzladung		
	Leuchtgas-Luftgemisch		Änderungen
	9·8% Gas	24·5% Gas	
	in Gramm		
Trinitrotoluol	4	10	+ 6
Ammonkarbonit	25	25	± 0
Chromammonit 1908	65	35	− 30

Während Trinitrotoluol seine Grenzladung um mehr als das Doppelte. von 4 *g* auf 10 *g*. erhöhte. als es in dem gasreichen Luftgemisch geschossen wurde. ist Ammonkarbonit von einer Änderung seines Sicherheitsgrades nicht betroffen worden: denn die Grenzladung blieb auf 25 *g* stehen. Chromammonit dagegen hat einen guten Teil seiner hohen Sicherheit, nahezu die Hälfte, eingebüßt, indem es von 65 *g* Grenzladung in dem gasärmeren Luftgemisch auf 35 *g* Grenzladung in dem konzentrierteren Gasgemisch herabsank.

Bei näherer Untersuchung erkennt man die Gesetzmäßigkeit. welche diesen Änderungen im Sicherheitsgrade der Sprengstoffe zugrunde liegt. Der Betrag nämlich, um den sich die Grenzladung ändert, steht in Beziehung zum Gehalt der Schußgase an verbrennlichen Gasanteilen. Die Schußgase des Trinitrotoluols enthalten über 50% Kohlenoxyd, sind demnach sehr reich an verbrennlichem Gas. Die Schußgase des Ammonkarbonits dagegen enthalten unter den vorliegenden Bedingungen. also in Gegenwart einer elektrischen Sprengkapsel[1]. die selbst verbrennliche Bestandteile hat. weder verbrennliche Gase noch freien Sauerstoff in erheblichem Betrage. Die Schußgase des Chromammonits endlich haben Überschuß an Sauerstoff. Der Sprengschuß bringt also durch seine Detonation. außer Temperatur- und Druckänderungen im Schlagwettergase. ein weiteres Moment hinein: er verändert durch seine Schußgase die Zusammensetzung des Schlagwettergemisches mehr oder weniger weitgehend. Wie groß diese Änderung unter Umständen sein kann. läßt folgende Berechnung er-

---

[1]) Bei patronierten Sprengstoffen hat man auch noch mit der Umkleidung von Patronenpapier zu rechnen. Dieses Papier ist paraffiniert oder mit anderen wasserundurchlässigen Substanzen getränkt, wenn es hygroskopische Sprengstoffe, wie es die Ammonnitratsprengstoffe sind, gegen Feuchtigkeit schützen soll. Das Papier sowie verbrennliche Imprägnierungsmittel nehmen Teil an dem Explosionsvorgange, indem sie größtenteils mitvergast werden und sich den Explosionsgasen des Sprengstoffs beimischen. Erfolgt der Schuß aus Kohle, dann verbrennt auch ein Teil der Bohrlochswandung auf Kosten des in dem Sprengstoffe vorhandenen Sauerstoffs. Aus diesem Grunde hat man bei Dynamitschüssen aus Kohle das Auftreten des so überaus giftigen Kohlenoxydgases festgestellt. Je größer der Patronendurchmesser, um so mehr wächst das Verhältnis der Sprengstoffmasse zur Oberfläche des Bohrloches, um so mehr Sauerstoff kann für die Verbrennung des Kohlengesteins in Anspruch genommen werden.

kennen. Gegeben sei eine Schlagwetteratmosphäre, die mit Hilfe eines glühenden Drahtes oder elektrischen Funkens auf die größte Zündempfindlichkeit abgestimmt worden ist, sagen wir auf einen Methangehalt von 9·3%. Durch einen hineingefeuerten (nicht zündenden) Schuß von 30 *g* Kohlenkarbonit in der kleinen *Will*schen Versuchsstrecke wird der Gehalt der mit Schlagwetter gefüllten Explosionskammer an verbrennlichen Gasen auf (rechnerisch) 13·2% erhöht und zugleich die Empfindlichkeit des ursprünglichen Schlagwettergemisches beträchtlich von ihrem Maximum ab weggerückt. Diese Rechnung setzt allerdings voraus, daß die Sprengschußgase sich gleichmäßig mit dem Schlagwettergase mischen. In Wirklichkeit gebricht es an Zeit für die Herstellung einer gleichmäßigen Mischung; es können vielmehr alle möglichen Mischungsverhältnisse als an einzelnen Stellen der Schlagwetteratmosphäre zeitweilig vorhanden angenommen werden. Umgekehrt kann eine Anreicherung des Schlagwettergemisches an Sauerstoff stattfinden, wenn ein Sprengschuß, wie der von Chromammonit, größere Mengen freien Sauerstoffs in seinen Schußgasen führt. Das schließliche Ergebnis ist auch in diesem Falle eine Verminderung der Empfindlichkeit des Schlagwetters. Andrerseits kann von den weniger empfindlichen Schlagwettergemischen nicht allein das mit geringem Methangehalt durch Zufuhr verbrennlicher Schußgase, sondern auch dasjenige mit hohem Methangehalt durch Zufuhr von freiem, aus den Schußgasen stammendem Sauerstoff empfindlicher werden. Solche Verschiebungen der Empfindlichkeit der Schlagwetter durch beigemengte Schußgase des Sprengstoffs werden in der Mehrzahl der Fälle anzunehmen sein, unabhängig davon, ob nachträgliche Entflammung des veränderten Schlagwetters erfolgt oder nicht. Es geht aus diesen Überlegungen hervor, daß für jeden Sprengstoff ein anderes Gas-Luftgemisch das entzündlichste ist, daß eine für alle Sprengstoffe gemeinsame entzündlichste Gas-Luftmischung nicht existiert und daß das bisher geübte Verfahren der Schlagwetterstrecken, die Grenzladung stets auf die gleiche Gas-Luftmischung zu beziehen, wie solches im Interesse möglichst einheitlicher Handhabung der Prüfungsmethoden auf Schlagwettersicherheit sicherlich erwünscht ist, Zweifel erweckt, ob es den von der Praxis geforderten Wert, ein relatives Maß der Sicherheit zu verbürgen, überhaupt noch für sich in Anspruch nehmen könne.

In der Tat wird infolge der Erkenntnis, daß für die Höhe der Grenzladung die Zusammensetzung des Schlagwettergases nicht v o r dem Schuß, sondern n a c h dem Schuß maßgebend sei, die Basis, auf welche die Beurteilung der Schlagwettersicherheit von Sprengstoffen sich stützt, schwankend und mehr oder weniger unsicher. Hier liegt eine Schwierigkeit für die Versuchsstrecken, an deren Überwindung Bergbau und Industrie der Sicherheitssprengstoffe in gleichem Maße Anteil nehmen. Wollten die Schlagwetter-Versuchsstrecken unter den angedeuteten Umständen an der Verwendung eines Schlagwettergemisches von ganz bestimmtem Methangehalt nach wie vor festhalten, dann würde bei der Prüfung die eine Klasse von

Sprengstoffen zuungunsten anderer bevorzugt werden, ohne in Wirklichkeit höhere Sicherheit zu bieten. Für die Mehrzahl der gebräuchlichen schlagwettersicheren Sprengstoffe scheint allerdings die Zusammensetzung des empfindlichsten Schlagwettergases nicht allzu sehr auseinander zu gehen, und die in Gelsenkirchen übliche Prüfung mit einem Methangehalt des Schlagwetters von 8 bis 9% hat wohl in der Regel genügt, um die Sprengstoffe einer scharfen Erprobung auf Schlagwettersicherheit zu unterziehen. Bei einigen wenigen, allerdings gerade sehr viel gebrauchten Sicherheitssprengstoffen, erscheint es jedoch, nach einem Urteile von *Beyling*, kaum noch zweifelhaft, daß sie bei der Prüfung im 8 bis 9%igen Schlagwettergemisch zu gut abgeschnitten haben. Der Weg zur Abhilfe ist zwar vor Augen liegend, aber nicht leicht beschreitbar. Wollten die Versuchsstrecken eine derartige irrtümliche Beurteilung des Sicherheitsgrades von Sprengstoffen ausschließen, dann müßten sie für jeden Sprengstofftyp — und deren Anzahl kann man auf über hundert schätzen — zunächst das empfindlichste Schlagwettergemisch ermitteln und auf dieses die Grenzladung beziehen.

Je nachdem die heißen Schußgase freien Sauerstoff oder brennbare Gase, wie Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, oder hauptsächlich inerte Gase wie Stickstoff und Kohlensäure enthalten, würde man dem Schlagwettergemisch bald mehr, bald weniger Methan zuführen müssen, um die leichtentzündlichste Gasmischung zu bekommen. Gewiß läge hierin ein weiterer Fortschritt, eine verständnisvollere Berücksichtigung der Verhältnisse im Grubenbetriebe, da ja unter Tage jede überhaupt mögliche Konzentration des Schlagwetters an Methan auch wirklich auftreten kann. Wenngleich aus der bisherigen Art der Prüfung mit konstanter Konzentration des Schlagwetters an Methan nachweislich noch in keinem Falle eine direkte Gefahr für den Grubenbetrieb entstanden ist, so sind die Schlagwetter-Versuchsstrecken dennoch gesonnen, diesen Punkt in Zukunft nicht außer acht zu lassen. Eine Nichtbeachtung würde zweifellos von dem Wege ablenken, auf den man zu immer größerer Schlagwettersicherheit der Sprengstoffe zu gelangen hofft, nämlich von der Erforschung der gegenseitigen Beziehungen zwischen Schlagwettergas und schlagwettersicherem Sprengstoff.

Noch eine Schwierigkeit darf nicht unerwähnt bleiben. Die Sprengstoffindustrie wünscht seit längerer Zeit eine vergleichende Prüfungsmethode zu besitzen, die es ihr ermöglicht, durch Anstellung eigener Schießversuche ein Urteil über die Schlagwettersicherheit ihrer Erzeugnisse zu gewinnen. Die für die Schlagwetterprüfung erforderlichen Mengen natürlicher Gasausströmungen von Methan sind indessen nicht überall hin zu beschaffen, namentlich nicht in den für große Versuchsstrecken benötigten Quantitäten, und es hat daher die Frage des Ersatzes von natürlichem Grubengas durch künstliches Methan oder irgend ein anderes gleichwertiges Gas erhebliche Bedeutung für die vom Kohlenrevier abliegenden Sprengstoffabriken.

Will hat durch seine Versuche auch diesem Bedürfnis Rechnung zu tragen gesucht und die Frage studiert, inwieweit eine Äquivalenz verschiedener, leichter zugänglicher Substanzen, die für die Herstellung schlagwetterartiger Luftmischungen in Betracht kommen könnten, an Hand seiner kleinen Versuchsstrecke nachweisbar sei. Der Umstand, daß die Explosionskammer jener Versuchsstrecke nur etwa den fünfzigsten Teil der Gelsenkirchener beträgt, bedeutet eine wesentliche Erleichterung der Aufgabe, die freilich auch jetzt noch als schwierig und keineswegs befriedigend gelöst angesehen werden muß. Es wurden zu diesen Versuchen vier Gas-Luftmischungen hergestellt, und zwar:

Gas-Luftmischung	I,	enthaltend	9·8%	Leuchtgas
„ „	II,	„	9·0%	Methan
„ „	III,	„	2·8%	Petroläther
„ „	IV,	„	24·5%	Leuchtgas.

Diese vier Schlagwetter oder schlagwetterartigen Gemische besaßen gleiche Empfindlichkeit gegenüber dem Sprengstoff Ammonkarbonit: denn sie wurden jedes gleichmäßig von 30 *g* des genannten Sprengstoffs gezündet. Die Grenzladung, das heißt diejenige Menge Sprengstoff, welche unter den gegebenen Verhältnissen nicht mehr zündete, betrug 25 *g*. Der Sauerstoffgehalt der vier Gasmischungen war in folgender Weise abgestuft: die Gas-Luftmischung I hatte Überschuß an Sauerstoff; der Sauerstoff der Gas-Luftmischung II reichte zur vollkommenen Verbrennung des Methans annähernd aus; in Gas-Luftmischung III fehlte es an Sauerstoff und in Gas-Luftmischung IV war dies in noch höherem Grade der Fall. Sprengstoffe, wie Trinitrotoluol und Astralit, die in ihren Schußgasen brennbare Anteile führen, besaßen die kleinste Grenzladung im Gas-Luftgemisch I, die größte im Gas-Luftgemisch IV. Andere Typen von Sprengstoffen dagegen, wie Chromammonit und Gelatine-Wetterastralit, die in ihren Schußgasen überschüssigen Sauerstoff enthalten, zündeten mit der kleinsten Grenzladung das Gas-Luftgemisch IV und mit der größten Grenzladung das Gas-Luftgemisch I, verhielten sich also genau entgegengesetzt. Für die praktische Prüfung der Sprengstoffe auf ihre Fähigkeit, Schlagwetter zu zünden, geht hieraus hervor, daß eine durchgreifende Äquivalenz der geprüften Ersatzstoffe mit Grubengas nicht besteht. Die Grenzladungen verschiedener Sprengstofftypen stehen einem gegebenen Methan-Luftgemische gegenüber zwar in einem bestimmten Verhältnisse untereinander, welches eben den relativen Grad ihrer Sicherheit zum Ausdruck bringen soll; aber dieses Verhältnis ändert sich im allgemeinen, sobald eine andere verbrennliche Substanz als Bestandteil des Schlagwettergases gewählt wird. Ob eine Berücksichtigung des Sauerstoffgehalts der Schußgase wie des Sauerstoffbedarfs des jeweils gewählten Ersatzgases möglich sein werde, ohne die Prüfung auf Schlagwettersicherheit gar zu sehr zu komplizieren, gehört zu

den gegenwärtig ungelösten Fragen der Prüfung von Sprengstoffen auf Schlagwettersicherheit.

5. Ausblick.

Hält man noch einmal Rückschau auf die gesamte Schlagwetterfrage, so erkennt man zunächst, daß die Schaffung möglichst schlagwettersicherer und dabei hinreichend leistungsfähiger Sprengstoffe ein Ziel ist, von dessen Verfolgung die heutige technische Entwicklung nicht mehr abzugehen vermag. Im Hinblick auf die häufig wiederkehrenden schweren Unfälle bei der Kohlengewinnung hat man allerdings zeitweilig daran gedacht, die Sprengstoffe völlig auszuschalten aus dem Kohlenbergbau; aber alle an deren Stelle vorgeschlagenen Mittel zum Sprengen, wie die Kalkpatronen, aus frisch gebranntem Kalk und Wasser bestehend, welche sich beim Zusammentreffen der Bestandteile in äußerst voluminösen Ätzkalk und gespannten Wasserdampf umwandeln, ferner die sogenannten chemischen Patronen aus Schwefelsäure und Zinkstaub, wobei der Druck des entwickelten Wasserstoffes die gewünschte Sprengwirkung ausüben sollte, oder auch die Knallgaspatronen, mit galvanisch erzeugtem Knallgase gefüllt, die unter einem Drucke von 450 Atm. standen und durch Explosion einen noch höheren Druck erzeugten — alle diese und manche andere Ersatzverfahren haben sich nicht bewährt, hauptsächlich deswegen nicht, weil sie zu geringe Leistungsfähigkeit besaßen, in der Anwendung Schwierigkeiten boten oder gar ihrerseits Gefahren, wenn auch solche anderer Art als die von Sprengstoffen erzeugten, hervorriefen. Man weiß jetzt, daß für eine wirtschaftliche Ausbeutung der Kohlenschätze die Schießarbeit unentbehrlich ist und richtet darum seine Bemühungen mit größerer Aussicht auf Erfolg auf möglichste Verminderung der die Schießarbeit begleitenden Gefahren.

Innerhalb des so begrenzten Gebietes ist manches Wertvolle geschaffen, bleibt aber auch noch vieles zu tun übrig. Das ursprünglich ins Auge gefaßte Endziel, die Konstruktion und allgemeine Einführung eines völlig schlagwettersicheren Sprengstoffs, wurde nicht verwirklicht, aber die bezüglichen Bestrebungen haben uns eine immer tiefer gehende Kenntnis von den Beziehungen zwischen Sprengschuß und Schlagwettergas vermittelt. Zurzeit verfügt man über eine Reihe Sprengstoffe, die unter den Bedingungen des Gebrauchs als hinreichend schlagwettersicher anzusehen sind und von denen man behauptet, daß sie noch niemals zu einer Schlagwetterexplosion Anlaß gegeben haben. Daß so viel erreicht wurde, ist immerhin ein wichtiger Fortschritt, den man in erster Linie den Versuchsstrecken zu verdanken hat; ohne deren stetig fortgeführte Tätigkeit in der Schlagwetterfrage würde der Kohlenbergbau auf die Mitwirkung von Sprengstoffen wahrscheinlich in vielen Fällen Verzicht geleistet haben.

Freilich ist dieser Erfolg zum Teil als ein Glücksumstand zu bezeichnen, da genug Bedingungen denkbar sind, unter denen selbst der allersicherste Sprengstoff das Schlagwettergas zu zünden vermag. Der Bergbau entnimmt jener Sachlage die Mahnung, den Wert der Sicherheitssprengstoffe nicht zu überschätzen und neben der Anwendung der Sicherheitssprengstoffe nicht die Notwendigkeit sonstiger Sicherheitsmaßregeln zu vernachlässigen. Seit zwei Jahrzehnten bewegen sich letztere wesentlich in folgenden drei Richtungen. An erster Stelle wird dahin gewirkt, dasjenige, was Anlaß zu einer Explosion geben kann, zu beseitigen, besonders also die Schlagwetter durch eine ausgiebige Ventilation und den Kohlenstaub durch Berieselung mit Wasser vor Aufwirbelung zu bewahren und ihn zugleich unschädlich zu machen. An zweiter Stelle wird dafür Sorge getragen, daß eine trotz dieser Vorkehrungen entstandene Explosion örtlich beschränkt bleibe, was durch die Bildung nasser Zonen, neuerdings auch Zonen mit Schieferstaub, sowie die Sonderung der einzelnen Ventilationsströme erreicht wird. Das verständnisvolle Verfolgen dieser beiden Wege würde theoretisch genügen, solchen Massenunglücksfällen, wie dem auf der Grube Radbod, vorzubeugen. An dritter Stelle sucht man alles zu vermeiden, was zu einer Entzündung von Schlagwettern und Kohlenstaub Veranlassung geben kann. Hierher gehört die Anwendung geeigneter Sicherheitslampen, ausschließliche elektrische Zündung der Sprengschüsse und ähnliche Sicherheitsmaßregeln.

Selbstredend halten auch die Versuchsstrecken, denen die Prüfung der für den Kohlenbergbau bestimmten Sprengstoffe auf Schlagwettersicherheit obliegt, ihre Forschungsarbeit keineswegs für abgeschlossen, sind vielmehr bemüht, das Prüfungsverfahren weiter zu vervollkommnen. Nachdem die große Bedeutung der Zusammensetzung der Schwaden von Sprengstoffen für die Auswahl des empfindlichsten Schlagwettergemisches einmal erkannt ist, ist es auch ihre Aufgabe, für alle in Betracht kommenden Sprengstoffe deren Schwaden bei verschiedener Ladedichte des Sprengstoffs zu ermitteln und, je nach dem Ausfall dieser Untersuchung, eine größere oder geringere Anzahl typischer Sprengstoffgruppen aufzustellen. Für jede einzelne so gewonnene Sprengstoffgruppe wird man die zündgefährlichste Gasmischung ausprobieren und danach den Begriff der Grenzladung schärfer fassen. Da ferner nicht überall natürliche Grubenbläser zur Verfügung stehen, es jedoch im Interesse einer schnelleren Förderung der Schlagwetterfrage liegt, wenn möglichst vielen Stellen Gelegenheit verschafft wird, an solchen Fragen mitzuarbeiten, so hat man das hier nur flüchtig angedeutete Programm ausgedehnt auf künstliche Schlagwettermischungen von Substanzen, die, wie Leuchtgas, Petroläther, Blaugas, jedermann zugänglich sind, deren Empfindlichkeit verglichen werden soll mit derjenigen natürlicher Bläser in dem skizzierten Sinne und Umfange. Ebenso sind die Versuche mit Kohlenstaub-Luftmischungen auf breiterer Grundlage zu wiederholen unter sorgfältiger Berücksichtigung der jeweiligen Schwaden des Sprengschusses.

Die Bekämpfung der Kohlenstaubgefahr mit den Mitteln, welche dem Bergmanne zu Gebote stehen, bietet auch für die Versuchsstrecken interessante Probleme. Während man in der Grube die Kohlenstaubgefahr bisher hauptsächlich in der Richtung bekämpfte, einer Entzündung vorhandenen Kohlenstaubes nach Möglichkeit vorzubeugen, tritt immer stärker die Notwendigkeit hervor, daneben Maßregeln zu ergreifen, die eine Ausdehnung einer eingeleiteten Kohlenstaubentzündung verhindern können. Die eingangs erwähnten umfangreichen Explosionen von Courrières, Reden, Klein-Rosseln, Monongah und Radbod haben gezeigt, daß Kohlenstaub, wenn eine Entzündung durch eine lokale Ursache eingeleitet wird, imstande ist, die Explosion über das ganze Grubengebäude oder über größere Teile fortzupflanzen. Es genügt daher nicht mehr, durch Verwendung zuverlässiger Sicherheitssprengstoffe, durch gute Berieselung und scharfe Kontrolle der Schlagwetter die Möglichkeit einer Entzündung des Kohlenstaubes einzuschränken, sondern es hat sich die Notwendigkeit gezeigt, Einrichtungen zu treffen, um eine einmal eingeleitete Explosion auf die nähere Umgebung des Explosionsherdes zu beschränken. Um hierfür die zweckmäßigsten Mittel und Wege zu finden, bedarf es zunächst ausgedehnter Versuche nach zwei Richtungen: Erkennung der Ausdehnungsmöglichkeit von Kohlenstaubentzündungen auf große Längen und Prüfung derjenigen Mittel, die imstande sind, eine größere Staubzündung aufzuhalten.

Zur Ausführung dieser Versuche genügen die zurzeit vorhandenen Versuchsstrecken nicht. Ihre Aufgabe besteht, wie wir gesehen haben, in der Hauptsache darin, den Sicherheitsgrad der Sprengstoffe gegen Schlagwetter und Kohlenstaub zu ermitteln, und für derartige Versuche sind im allgemeinen kurze Versuchsstrecken ausreichend; die Länge der vorhandenen Versuchsstrecken geht daher auch meist nicht über 35 *m* hinaus. In diesen Strecken lassen sich aber nur sehr geringe Kohlenstaubexplosionen hervorrufen. Daraus ergibt sich also die Notwendigkeit, neben den bestehenden Versuchsstrecken solche von wesentlich größerer Ausdehnung zu errichten und sie mit Abzweigungen zu versehen, um auf diese Weise den Grubenverhältnissen näher zu kommen und Explosionen hervorrufen zu können, die sich auf größere Längen fortpflanzen. Solche Versuchsstrecken werden alsdann dazu dienen, die Mittel zu prüfen, mit denen sich die Schlagwetter- und Kohlenstaubexplosionen nach Möglichkeit auf ihren Herd beschränken lassen, während die jetzt vorhandenen, relativ kurzen Versuchsstrecken weiterhin die Aufgabe behalten, die Sicherheitssprengstoffe zu prüfen, um bei deren Gebrauch der Entzündung von Schlagwettern und Kohlenstaub vorzubeugen. Mit der Errichtung dieser großen Versuchsstrecken ist vor einigen Jahren zunächst vorgegangen, das in Altofts eine Strecke von 213 *m* Länge besitzt. Inzwischen hat man auch in Frankreich, in Liévin, den gleichen Weg beschritten und eine Strecke von 500 *m* Länge errichtet.

Wir schließen unsere Ausführungen mit einem Ausblicke auf die Verhältnisse in Deutschland, wie sie sich gemäß einem Vortrage von *Mente*

wohl demnächst gestalten dürften. In Preußen ist eine Kommission in der Bildung begriffen mit der Aufgabe, das Prüfungsverfahren so auszubilden, daß es, unter voller Berücksichtigung der Sicherheit des Kohlenbergbaues, der Sprengstoffindustrie die Anstellung von Versuchen ermöglicht derart, daß aus deren Ergebnissen ein möglichst sicherer Schluß auf dasjenige der Versuche in Gelsenkirchen und anderen amtlich anerkannten Versuchsstrecken gezogen werden kann. Wenn auch das Arbeitsprogramm dieser Kommission noch nicht bekannt ist, so läßt sich doch voraussehen, daß es sich um ein umfangreiches und trotz der vielen Vorarbeiten in allen Kulturländern auch schwieriges Arbeitsgebiet handelt. Wahrscheinlich wird man deshalb zunächst wohl nur der Frage nähertreten, wie unter Beibehaltung des bisherigen summarischen Verfahrens und der bisher üblichen Versuchsstrecke die gemeinsame Arbeit in den amtlich anerkannten Versuchsstrecken und in denjenigen der Sprengstoffabriken ermöglicht wird. Dabei wird es vornehmlich auf die Ermittelung der Beziehungen zwischen natürlichem Grubengas und künstlichem Ersatzgas ankommen. Daneben werden Vereinbarungen über bestimmte Verhältnisse bezüglich des Schießmörsers und seiner Ladung, Vorbereitung der Patronen, bezüglich der Berücksichtigung von Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt der Luft und dergleichen mehr getroffen werden müssen. Was man auch in dieser Hinsicht schaffen möge, es kann immer nur als ein zurzeit nicht entbehrliches Hilfsmittel angesehen werden. Im letzten Grunde wird, wenigstens für die Sprengstoffindustrie, die Aufgabe zu lösen bleiben, wie man die Sprengstoffe in ihrem Verhalten mit Rücksicht auf die einzelnen in Betracht kommenden Faktoren zu prüfen und dafür einheitliche Bestimmungen aufzustellen hat. Diese Aufgabe ist weit mehr als eine nationale, die nur für Deutschland Interesse und Bedeutung hätte. Alle Kulturnationen haben die gleiche Verpflichtung, Grubenunglücksfälle, die wir schon lange als internationale Schicksalsschläge empfinden, zu verhüten und einander in dem Streben nach diesem Ziele zu unterstützen.

Daneben kommt das wirtschaftliche Moment in Frage. Das Absatzgebiet der Sprengstoffabriken ist die ganze Erde. Es kommt also darauf an, das Prüfungsverfahren für die Zündsicherheit der Sprengstoffe auf eine so sichere Grundlage zu stellen, es so leicht ausführbar und so anpassungsfähig zu gestalten, daß es Anspruch darauf erheben kann, von allen Kohlenbergbau treibenden Staaten angenommen zu werden.

Es ist wohl denkbar, daß für die Prüfung der Sprengstoffe auf Zündsicherheit gegen Schlagwetter und Kohlenstaub in ähnlicher Weise, wie es bei der Prüfung auf Verkehrssicherheit geschehen ist, die Sprengstoffe, die in charakteristischen Eigenschaften, z. B. in der Beschaffenheit der Schußgase, einander ähnlich sind, in Gruppen zusammengefaßt werden, und daß für diese Gruppen geeignete Vertreter ermittelt werden, die in bezug auf Explosionswärme, Detonationsgeschwindigkeit, Dauer der Flamme, Intensität der Kompressionswelle und ähnliche für die Zündsicherheit maßgebliche Eigenschaften als Vergleichstypen für die übrigen Sprengstoffe ihrer Gruppe dienen.

Die für die schlagwettersicheren Sprengstoffe charakteristischen Eigentümlichkeiten, von denen die hervorstechendsten Gegenstand unserer Darlegung waren, sind zum großen Teile bekannt, aber noch nicht völlig durchforscht. Die für die Grubenbaue charakteristischen Eigentümlichkeiten, wie Temperatur, Feuchtigkeit, Dichte der Grubenluft, katalytische Einflüsse von Staub und dergleichen, sind noch wenig im einzelnen untersucht. Auf dem internationalen Kongresse für angewandte Chemie in London im Jahre 1909 sind die Sprengstoffchemiker aller dort vertretenen Nationen aufgefordert worden, sich eingehend, sowohl unter Berücksichtigung des bisher in der Literatur bekannten als auch unter weiterem Ausbau dieses Gedankenganges auf der Grundlage eigener Versuche mit den hier angeregten Fragen zu beschäftigen und so Material für künftige Vereinbarung zu sammeln. Es handelt sich um eine große Aufgabe, groß nach Umfang und innerer Schwierigkeit, groß nach ihrem Endziel.

Die langsame Verbrennung und die Oxydationsfermente.

Von **A. Bach**, Genf.

Einleitung.

Das Problem der Atmung, der im pflanzlichen und tierischen Organismus sich abspielenden Oxydationsprozesse, gehört zu den schwierigsten der Biochemie. Ein Jahrhundert lange Forschung, tausende Arbeiten genügten nicht, es seiner Lösung nahe zu bringen. Erst in der neuesten Zeit, mit der Übertragung der wissenschaftlichen Erkenntnis des Wesens der Oxydationsvorgänge auf das Gebiet der Physiologie, ist das Problem auf einen sicheren Boden gestellt worden. Etwas Licht beginnt in die hier herrschende Dunkelheit zu fallen, etwas Ordnung wird in der Verwirrung zahlloser, zum Teil einander widersprechender Tatsachen und Angaben geschaffen. Die Ergebnisse der neuesten Forschung gestatten noch nicht, endgültige Schlüsse zu ziehen. Sie zeigen aber klar den Weg zur weiteren planmäßigen Forschung und sind daher von großer methodologischer Bedeutung.

In seiner allgemeinen Form läßt sich das Problem der Atmung folgenderweise darstellen:

Die Nährstoffe — Kohlehydrate, Fettkörper, Eiweißstoffe — werden im tierischen Organismus verhältnismäßig rasch unter Sauerstoffverbrauch zu Kohlensäure, Wasser und Harnstoff oxydiert. Außerhalb des Tierkörpers werden sie dagegen durch freien, molekularen Sauerstoff gar nicht oder äußerst langsam angegriffen. Es müssen daher im Organismus Vorkehrungen getroffen sein, die entweder die Nährstoffe zur vollständigen Oxydation durch den molekularen Sauerstoff vorbereiten oder den molekularen, passiven Sauerstoff in eine wirksame, aktive Form überführen. Erstere Voraussetzung trifft nicht zu, da die bekannten Abbauprodukte der Nährstoffe im großen und ganzen nicht leichter oxydierbar sind als die Ausgangsmaterialien selbst. Es kann also hier nur die letztere Voraussetzung, die Aktivierung des Sauerstoffs, in Betracht kommen. Da weiter die Atmungsprozesse bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen, so gestaltet sich hiermit das Problem der Atmung als ein spezieller Fall der Oxydationsvorgänge, die unter der allgemeinen Bezeichnung „langsame Verbrennung“ bekannt sind.

Das Problem kompliziert sich aber noch dadurch, daß im Pflanzen- und Tierkörper katalytische oxydierende Agentien, Oxydationsfermente, auftreten, deren Wirkung sich an die Vorgänge der langsamen Verbrennung knüpft und diese in hohem Maße beeinflußt.

Unsere Kenntnisse über die Mechanik der vitalen Oxydationsvorgänge möglichst kurz und klar zusammenzufassen, ist die Aufgabe des vorliegenden Beitrages. Gemäß der obigen Fragestellung sollen zunächst die chemischen Grundlagen der Atmung, die Vorgänge der langsamen Verbrennung und dann die Oxydationsfermente besprochen werden.

I. Die Vorgänge der langsamen Verbrennung.

1. Allgemeines.

Unter den Oxydationsprozessen unterscheidet man solche, die von sich selbst erfolgen können, und solche, die nur dann ausgelöst werden, wenn eine äußere Energie den indifferenten Zustand der reagierenden Körper aufhebt. Metallisches Natrium, Phosphor, gewisse organische Verbindungen nehmen schon bei gewöhnlicher Temperatur den freien Sauerstoff auf, die Edelmetalle, Holz, Steinkohle, verbinden sich mit Sauerstoff erst bei höherer Temperatur. Die Oxydationsprozesse, die ohne Zufuhr einer fremden Energie eintreten, bezeichnet man als langsame Verbrennung oder freiwillige Oxydation im Gegensatz zu der zweiten Art von Oxydationsprozessen, die man lebhafte Verbrennung oder erzwungene Oxydation nennt.

Abgesehen von der Interferenz einer äußeren Energie, unterscheiden sich die zwei Arten von Oxydationsprozessen nur durch ihre Geschwindigkeit voneinander. Bei der langsamen Verbrennung schwankt die Reaktionsgeschwindigkeit caeteris paribus mit der Natur des brennbaren Körpers, sie ist aber stets verhältnismäßig gering, so daß die Reaktionstemperatur sich nie beträchtlich über die Temperatur der Umgebung erhebt. Im nachstehenden wollen wir als „oxydierbare" die Körper bezeichnen, die den molekularen Sauerstoff sehr langsam, aber noch mit meßbarer Geschwindigkeit aufnehmen, und als „leicht oxydierbare" diejenigen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit leicht meßbar ist. Zu der ersten Kategorie gehören beispielsweise die unedlen Metalle (in Gegenwart von Wasser), die Hydride gewisser Metalloide (Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff), Sulfite, Arsenite, Alkohole, Phenole, organische Säuren. „Leicht oxydierbar" sind die Alkalimetalle, Phosphor, Ferrosalze, ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Terpene), aromatische Aldehyde, Phenole in alkalischer Lösung usw.

Das Zustandekommen eines Oxydationsprozesses setzt das Aufheben des passiven Zustandes des freien Sauerstoffes voraus. Nach den jetzt geltenden Ansichten existiert der freie Sauerstoff als Moleküle, die aus je

zwei miteinander verbundenen, zweiwertigen Sauerstoffatomen zusammengesetzt sind. Die Passivität des freien Sauerstoffes ist dadurch bedingt, daß im Sauerstoffmolekül $O = O$ die chemischen Affinitäten der Sauerstoffatome $O =$ und $= O$ sich gegenseitig und vollständig sättigen, wobei Energie frei wird. Der Übergang des Sauerstoffes von dem passiven Zustand in den aktiven ist daher nur als ein Sprengen oder Auflockern der Bindungen, die die Sauerstoffatome im Molekül zusammenhalten, denkbar. Diesen Übergang des Sauerstoffes in den aktiven Zustand nennt man Sauerstoffaktivierung.

Da bei der Entstehung des passiven Sauerstoffmoleküls Energie entbunden wird, so kann der umgekehrte Prozeß, die Sauerstoffaktivierung, nur unter Energieverbrauch stattfinden. Bei der lebhaften Verbrennung wird die Sauerstoffaktivierung durch äußere Zufuhr von Wärme eingeleitet und geht dann weiter unter dem Einfluß der hohen Reaktionstemperatur ungehindert vor sich. Bei der langsamen Verbrennung muß dagegen die zur Einleitung der Reaktion erforderliche Energie dem oxydierbaren Körper entstammen. Mit anderen Worten, oxydierbare Körper besitzen die Fähigkeit, die Aktivierung des molekularen Sauerstoffes hervorzubringen. Wir kommen hiermit zum Kernpunkt des Atmungsproblems: dem Mechanismus der Sauerstoffaktivierung. Die Entwicklungsgeschichte der Ideen über diesen Gegenstand ist sehr lehrreich und zum besseren Verständnis der modernen Anschauungen wollen wir hier eine kurze Übersicht der älteren Theorien der Sauerstoffaktivierung geben.

2. Die *Schönbein*sche Theorie der Sauerstoffaktivierung.

Im Zusammenhang mit der Entdeckung des Ozons (1840) stellte *Schönbein* fest, daß bei vielen Oxydationsprozessen aktiver Sauerstoff auftritt. Der Wirkung des Sauerstoffs ausgesetzte, leicht oxydierbare Körper vermögen, indem sie selbst oxydiert werden, die Oxydation anderer Körper, die für sich allein scheinbar durch den freien Sauerstoff nicht angegriffen werden, herbeizuführen. Leitet man z. B. einen Luftstrom durch eine wässerige Lösung von Indigoblau, so bleibt der Farbstoff eine Zeitlang unverändert. Fügt man aber der Lösung etwas Terpentinöl zu, so wird das Indigoblau schon nach kurzer Zeit zu einem gelben Produkt, dem Isatin, oxydiert. Der Oxydation des Indigoblaus muß hier offenbar die Aktivierung des Sauerstoffs durch das Terpentinöl vorausgegangen sein. *Schönbein* erklärte zunächst diese Sauerstoffaktivierung durch die Bildung von Ozon, da er die Ozonbildung sowohl bei der elektrischen Entladung wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors nachwies. Weitere Beobachtungen ergaben aber, daß der aktive Sauerstoff, der bei der langsamen Verbrennung zahlreicher oxydierbarer Stoffe entsteht, in seinem Verhalten sich von dem Ozon scheinbar unterscheidet. Auf Grund zahlreicher teils von ihm selbst, teils von anderen Forschern herrührender Versuche gelangte schließlich *Schönbein* zu seiner Theorie der chemischen Polarisation des Sauer-

stoffs oder der sogenannten Ozon-Antozontheorie, durch die die damals bekannten Tatsachen am besten und am einfachsten erklärt werden konnten.

Bei der langsamen Verbrennung des Phosphors entsteht, wie es *Schönbein* nachwies, nicht nur Ozon, sondern auch Hydroperoxyd (Wasserstoffsuperoxyd). Letzteres bildet sich aber auch bei der langsamen Verbrennung von verschiedenen oxydierbaren und leicht oxydierbaren Körpern. Besonders auffallend war der von *Schönbein* durch quantitative Versuche erbrachte Beweis, daß beim Schütteln von metallischem Blei an der Luft mit verdünnter Schwefelsäure auf 1 Äquivalent Bleisulfates fast genau 1 Äquivalent Hydroperoxyds entstand. Bei der langsamen Verbrennung des Bleies wurde also gleichviel Sauerstoff zur Oxydation des Metalls, wie zur Oxydation des Wassers zu Hydroperoxyd verbraucht. Nun schien der aktive Sauerstoff des Hydroperoxyds von dem Ozon schon deshalb verschieden zu sein, weil letzterer mit reinem Wasser sich zu Hydroperoxyd nicht verbindet. Diese Erwägungen führten *Schönbein* zu der Ansicht, daß der Sauerstoff in zwei aktiven Formen, die sich wie — und + verhalten, auftreten kann.

Bei der langsamen Verbrennung von oxydierbaren Körpern wird zunächst der neutrale Sauerstoff (O) zu gleichen Teilen in negativ-aktiven (⊖) und positiv-aktiven (⊕) übergeführt. ⊖ verbindet sich dann mit dem oxydierbaren Körper, während ⊕ anwesendes Wasser zu Hydroperoxyd oxydiert. Den negativ-aktiven Sauerstoff hält *Schönbein* für identisch mit dem Ozon und nennt ihn also Ozon, den positiv-aktiven bezeichnet er als Antozon. Er nimmt weiter an, daß sowohl Ozon wie Antozon ihren aktiven Zustand auch in chemischen Verbindungen beibehalten. Die entsprechenden Verbindungen nennt er Ozonide und Antozonide. Unter die Ozonide zählt er die Peroxyde des Bleies, des Mangans, die Übermangansäure usw., unter die Antozonide das Hydroperoxyd, die Peroxyde der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle sowie gewisse leicht oxydierbare, mit Sauerstoff beladene organische Substanzen. Trifft ein Ozonid mit einem Antozonid, z. B. Mangandioxyd und Hydroperoxyd, zusammen, so reagiert der negativ-aktive Sauerstoff des einen mit dem positiv-aktiven Sauerstoff des anderen und es findet Ausgleichung der Polaritäten unter Bildung von neutralem Sauerstoff statt:

$$\underset{\text{Mangandioxyd}}{MnO\ominus} + \underset{\text{Hydroperoxyd}}{H_2O\oplus} = \underset{\text{Manganoxydul}}{MnO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{neutraler Sauerstoff}}{2O}$$

Nach der *Schönbein*schen Auffassung kommt also die Sauerstoffaktivierung bei der langsamen Verbrennung in der Weise zustande, daß die oxydierbaren Stoffe den neutralen Sauerstoff zur Hälfte in „Ozon“ und „Antozon“ verwandeln. Das Ozon wird von dem oxydierbaren Stoff aufgenommen, während das Antozon anwesendes Wasser oder andere Körper oxydiert.

Die tatsächliche Grundlage der *Schönbein*schen Auffassung ist noch jetzt richtig; als unzutreffend erwies sich nur die Interpretation der Tatsachen, was bei den damaligen noch sehr mangelhaften chemischen Kenntnissen als ziemlich natürlich erscheint. Daß aber *Schönbein* schon damals in der Hauptsache das Wesen der Oxydationsvorgänge erkannte, wird als eines der schönsten Beispiele der wissenschaftlichen Intution in der Geschichte der Chemie bleiben.

Als unzutreffend erwies sich seine Annahme der Existenz von zwei entgegengesetzten Sauerstoffmodifikationen, da aus angeblichen Antozoniden, wie Bariumperoxyd oder Hydroperoxyd, bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure kein Antozon, sondern einfach Ozon entsteht. Wir wissen jetzt, daß die Verschiedenheiten, die *Schönbein* zwischen seinen „Ozoniden" und „Antozoniden" beobachtete, nur auf die Art der Bindungen des Sauerstoffs im Molekül zurückzuführen sind. So schreibt man gegenwärtig dem Mangandioxyd („Ozonid") die Konstitutionsformel $Mn\langle^{O}_{O}$, dem Bariumdioxyd („Antozonid") die Konstitutionsform $Ba\langle^{O}_{O}|$ zu. Im ersteren sind die Sauerstoffatome getrennt an das Metallatom gebunden, im letzteren sind sie sowohl mit dem Metallatom wie miteinander verbunden.

Als unzutreffend erwies sich weiter seine Annahme, daß Wasser durch Antozon zu Hydroperoxyd oxydiert wird. Wir wissen jetzt, daß Wasser sich unter keinen Bedingungen zu Hydroperoxyd oxydieren läßt und daß letzteres nur durch direkte Oxydation des Wasserstoffs oder durch doppelte Umsetzung des Wassers mit Peroxyden vom Typus des Bariumdioxyds dargestellt werden kann.

Als unzutreffend erwies sich schließlich die *Schönbein*sche Interpretation der Reaktion zwischen „Ozoniden" und „Antozoniden". Daß bei der Einwirkung von Mangandioxyd auf Hydroperoxyd (in saurer Lösung) aus jedem gleiche Mengen Sauerstoffs frei werden, steht fest. Wir wissen aber jetzt, daß es sich hier nicht um eine Ausgleichung von Polaritäten, nicht um eine „gegenseitige Desoxydation" der „Ozonide" und „Antozonide", sondern um eine gewöhnliche doppelte Umsetzung handelt. In ähnlicher Weise, wie z. B. aus Kupferhydrid und Chlorwasserstoffsäure Kupferchlorür und Wasserstoff entstehen, reagieren Mangandioxyd und Hydroperoxyd unter Bildung von Sauerstoff, Manganoxydul und Wasser miteinander:

$$CuH + HCl = CuCl + H_2$$
$$MnO_2 + H_2O_2 = MnO + O_2 + H_2O$$

In ersterem Falle geben beide Komponente gleiche Teile Wasserstoffs, in letzterem gleiche Teile Sauerstoffs ab. Die Annahme einer Polarität ist für die Erklärung dieser Erscheinung nicht im mindesten erforderlich. Sind also die *Schönbein*schen Interpretationen unzulänglich, so bleiben, wie gesagt, die von ihm festgestellten Grundtatsachen völlig bestehen. In

folgendem werden wir noch häufig auf die Wahrnehmungen des genialen Forschers zurückkommen müssen.

3. Die *Clausius*sche Theorie der Sauerstoffaktivierung.

An die *Schönbein*sche Theorie der Sauerstoffaktivierung schließt sich unmittelbar die Theorie von *Clausius*, der gewissermaßen auch als *Schönbeins* Vorläufer anzusehen ist, indem er noch früher die Existenz von zwei Sauerstoffmodifikationen annahm. Nachdem *Schönbein* die Ozon-Antozontheorie entwickelt und durch zahlreiche Tatsachen scheinbar begründet hatte, ging *Clausius* einen weiteren Schritt. Unter der Voraussetzung, daß das Sauerstoffmolekül aus zwei Atomen besteht, äußerte *Clausius* die Ansicht, daß diese Atome durch entgegengesetzte Ladungen in ähnlicher Weise wie die Atome im Molekül des Chlornatriums zusammengehalten sind. Ein geringer Anteil der Sauerstoffmoleküle wird unter Umständen in freie, entgegengesetzt geladene Atome zerlegt. Diese freien Sauerstoffatome sind nach *Clausius* Ozon. Bei der langsamen Oxydation des Phosphors wird „vorwiegend das negative Sauerstoffatom verbraucht, während das positive „ungehindert oder doch weniger gehindert fortfliegen kann". Hierdurch erklärt sich das Auftreten von Ozon bei der Oxydation des Phosphors. Nachdem aber von anderen Forschern bewiesen wurde, daß Ozon nicht aus einem, sondern aus drei Sauerstoffatomen besteht, modifizierte *Clausius* seine frühere Ansicht über die Natur des Ozons. Er nahm nunmehr an, daß die beiden aktiven Sauerstoffmodifikationen im Augenblicke ihres Freiwerdens sich mit ganzen Sauerstoffmolekülen zu losen dreiatomigen Verbindungen vereinigen. Aus dem negativ geladenen Sauerstoffatom entsteht dabei Ozon, aus dem positiv geladenen Antozon. Die *Clausius*sche Theorie der Sauerstoffaktivierung ist also eine weitere Ausgestaltung der *Schönbein*schen.

Es sei hier bemerkt, daß die letzte Ansicht von *Clausius* über die Natur des Ozons insofern den Tatsachen entspricht, als noch heute die Bildung des Ozons bei der elektrischen Entladung durch Zerfallen von Sauerstoffmolekülen und Anlagern je eines freien Sauerstoffatoms an je ein unzerlegtes Sauerstoffmolekül erklärt wird. Aber zu der Annahme einer elektrischen Polarisation des Sauerstoffes und einer Bildung von zwei Ozonmodifikationen liegt jetzt keine Veranlassung vor.

4. Die *van't Hoff*sche Theorie der Sauerstoffaktivierung.

Die *Clausius*sche Theorie wurde von *van't Hoff* im Sinne der modernen Lehre von der elektrolytischen Dissoziation verändert. Nach *van't Hoff* wird der freie, molekulare Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch in minimalen Mengen, ionisiert, das heißt, in Atome mit entgegengesetzter elektrischer Ladung (+ und —) dissoziiert. Kommt ein oxydierbarer Körper mit freiem Sauerstoff in Berührung, so werden die Sauerstoffionen der dissoziierten Moleküle verbraucht, wodurch der Gleichgewichtszustand zwischen ionisierten und nicht ionisierten Sauerstoffmolekülen

gestört wird und weitere Sauerstoffionisation erfolgt. Nach dieser Auffassung wird also der aktive Sauerstoff nicht durch den oxydierbaren Körper erzeugt, sondern präexistiert schon im freien Sauerstoff. Bei der langsamen Verbrennung wird stets eine Ionenart von dem leicht oxydierbaren Körper verbraucht, während die entgegengesetzte Ionenart gleichzeitig anwesende, wenig oxydierbare Körper, wie Indigoblau usw., angreift oder mit molekularem Sauerstoff Ozon bildet.

Wie *Schönbein* und *Clausius*, setzt also *van't Hoff* die Verschiedenheit der Atome im Sauerstoffmolekül voraus, indem das eine nur leicht oxydierbare, das andere nur weniger oxydierbare Stoffe anzugreifen vermag. Während aber *Schönbein* und *Clausius* die Existenz zweier stofflich verschiedener, getrennt voneinander vorkommender Sauerstoffmodifikationen annehmen, führt *van't Hoff* die Verschiedenheit der Atome auf den ionisierten Zustand des Sauerstoffmoleküls zurück.

Gegenüber den früheren Auffassungen hat die *van't Hoff*sche Theorie der Sauerstoffaktivierung den Vorzug, daß sie der experimentalen Bearbeitung mittelst der modernen physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden zugänglich ist. Diese Bearbeitung wurde aber nicht unternommen, da die *van't Hoff*sche Theorie durch die fast gleichzeitig mit ihr aufgestellte *Engler-Bach*sche Peroxydtheorie der Sauerstoffaktivierung in den Hintergrund verdrängt wurde.

5. Die *Hoppe-Seyler*sche Theorie der Sauerstoffaktivierung.

Zwischen der *Clausius*schen und der *van't Hoff*schen Theorie nimmt die *Hoppe-Seyler*sche Theorie der Sauerstoffaktivierung eine besondere Stellung ein. *Hoppe-Seyler* geht von der physiologisch feststehenden Tatsache aus, daß in lebenden Organismen nicht nur Oxydationsprozesse, sondern auch Reduktionsprozesse sich abspielen. Unter dem Einfluß dieser Reduktionsprozesse entstehen in der Zelle nicht nur verschiedene reduzierende, leicht oxydierbare Körper, sondern auch Wasserstoff in statu nascendi. Wird von der Karboxylgruppe COOH der organischen Säuren Kohlendioxyd CO_2 abgespalten, wie es bei gewissen anaëroben Gärungsprozessen der Fall ist, so muß gleichzeitig auch naszierender Wasserstoff auftreten. In Abwesenheit von Sauerstoff wird letzterer zur Reduktion von anwesenden reduzierbaren Stoffen verbraucht oder tritt als freier Wasserstoff auf. So wird zum Beispiel durch gewisse Bakterien bei Luftabschluß Ameisensäure (als Kalksalz) in Kohlendioxyd und Wasserstoff, Essigsäure in Kohlendioxyd und Sumpfgas zerlegt:

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{HCOOH} = \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} = \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Sumpfgas}}{CH_4}$$

Finden dagegen derartige Reduktionsprozesse in Gegenwart von Sauerstoff statt, so werden gleichzeitig energische Oxydationsprozesse ausgelöst. Den

bei den Reduktionsprozessen entstehenden, leicht oxydierbaren Körpern sowie dem naszierenden Wasserstoff fällt nämlich nach *Hoppe-Seyler* die Fähigkeit zu, das inerte Sauerstoffmolekül in freie Atome zu spalten. Das eine der Atome verbindet sich mit dem oxydierbaren Körper zu einem Oxyd, also mit naszierendem Wasserstoff zu Wasser, das andere bleibt frei und tritt als echter aktiver Sauerstoff auf. Es vermag daher gleichzeitig anwesende, schwer oxydierbare Körper (Indigo, Wasser) zu oxydieren.

Hoppe-Seyler betont dabei, daß zwischen den beiden Atomen des Sauerstoffmoleküls keinerlei Unterschied besteht. Hierdurch wird aber seine Auffassung völlig unhaltbar gemacht. Abgesehen davon, daß sie das stetige Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd bei der langsamen Verbrennung von oxydierbaren Stoffen unerklärt läßt — Wasser wird doch erfahrungsgemäß nie zu Wasserstoffsuperoxyd oxydiert —, enthält sie einen prinzipiellen Widerspruch. Will man nämlich annehmen, daß die Spaltstücke des Sauerstoffmoleküls leicht oxydierbare Körper (Wasserstoff in statu nascendi) und schwer oxydierbare (Indigo, Wasser), also chemisch verschiedene Körper, gleichzeitig oxydieren, so muß man auch die Verschiedenheit der Sauerstoffatome im Molekül voraussetzen. Sonst ist nicht gut ersichtlich, weshalb das eine der Sauerstoffatome nur den leicht oxydierbaren, das andere nur den schwer oxydierbaren Körper bevorzugen soll. Vielmehr dürfte man erwarten, daß in einem Gemisch von leicht oxydierbaren und schwer oxydierbaren Körpern erstere einer völligen, letztere gar keiner Oxydation unterliegen würden. Dies ist aber nicht der Fall. Um die Annahme einer Spaltung des Sauerstoffmoleküls in einzelne Atome mit den Tatsachen vereinbar zu machen, muß man entweder mit *Schönbein* und *Clausius* eine stoffliche Verschiedenheit der Sauerstoffatome (Ozon-Antozon) oder mit *van 't Hoff* eine elektrische Verschiedenheit (positive und negative Sauerstoffionen) voraussetzen. Indem *Hoppe-Seyler* den Atomen des Sauerstoffmoleküls ein verschiedenes Oxydationsvermögen zuschreibt, ohne daß er ihnen weder eine stoffliche, noch eine elektrische Verschiedenheit anerkennt, begeht er einen logischen Fehler, der seine Theorie jeder Bedeutung beraubt.

Der *Hoppe-Seyler*schen Auffassung der Sauerstoffaktivierung werden wir noch bei der Besprechung der Oxydasen begegnen, da ein hervorragender Forscher, *G. Bertrand*, diese Auffassung seiner Theorie der Oxydasenwirkung zugrunde legte.

6. Die *Traube*sche Theorie der Sauerstoffaktivierung.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen, auf der Spaltung des Sauerstoffmoleküls in freie Atome basierenden Theorien steht die von *M. Traube* entwickelte Ansicht über das Wesen der Sauerstoffaktivierung. *Traube* geht von der experimentell festgestellten Tatsache aus, daß in Abwesenheit von Wasser kein Oxydationsprozeß zustande kommen kann. In völlig trockenem Sauerstoffgas behält metallisches Natrium seinen metallischen Glanz bei.

eine Kohlenoxydflamme erlischt sofort, wenn man sie in eine von Wasserdampf befreite Sauerstoffatmosphäre bringt usw. Wasser scheint also ein wesentlicher Faktor jedes Oxydationsprozesses zu sein. An diesen ersten Satz der *Traube*schen Ansicht schließt sich ein zweiter: bei den langsamen Verbrennungen wird das Sauerstoffmolekül nicht in freie Atome gespalten, sondern kommt als Ganzes zur Wirkung. Die beiden Sätze kombinierend, kommt *Traube* zur folgenden Interpretation der langsamen Verbrennung und der damit verknüpften Sauerstoffaktivierung:

Unter dem vereinigten Einfluß des oxydierbaren Körpers und des freien Sauerstoffs wird zunächst das Wassermolekül in seine Komponente — Sauerstoff und Wasserstoff — zerlegt. Der oxydierbare Körper nimmt den frei werdenden Sauerstoff auf, während der Wasserstoff sich mit einem ganzen Sauerstoffmolekül zu Hydroperoxyd verbindet. So gibt z. B. *Traube* für die Oxydation des Zinkes folgendes Schema:

$$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Wasser}}{O \vdots H_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\text{Hydroperoxyd.}}{H_2O_2}$$

Wasser wird weder durch Zink für sich, noch durch Sauerstoff für sich zerlegt. Die Spaltung des Wassers kommt nur dann zustande, wenn die Affinität des Zinkes zum Sauerstoff des Wassers und die Affinität des freien Sauerstoffs zum Wasserstoff die Elemente des Wassermoleküls in entgegengesetzte Richtungen heranziehen und sie voneinander loslösen. Durch obiges Schema bringt *Traube* die bereits von *Schönbein* erkannte Grundtatsache zum Ausdruck, daß bei der langsamen Verbrennung von oxydierbaren Stoffen gleich viel Sauerstoff aktiviert, wie zur wirklichen Oxydation verbraucht wird. Durch Vereinigen des Wasserstoffs des Wassers mit einem Sauerstoffmolekül entsteht Hydroperoxyd, in dem ein Sauerstoffatom, also die Hälfte des in Reaktion getretenen Sauerstoffmoleküls, sich in lose gebundenem, aktivem Zustand befindet:

$$H_2O_2 = H_2O + {-O-}$$

Charakteristisch für die *Traube*sche Theorie der Sauerstoffaktivierung ist also die Annahme, 1. daß der oxydierbare Körper stets nicht durch den freien Sauerstoff, sondern durch den gebundenen Sauerstoff des Wassers oxydiert wird, und 2. daß das bei der langsamen Verbrennung stets auftretende Hydroperoxyd nicht durch die Oxydation des Wassers, wie es die früheren Forscher annahmen, sondern durch Anlagern des Wasserstoffs des Wassermoleküls an ein ganzes Sauerstoffmolekül entsteht. Die Sauerstoffaktivierung geschieht demnach durch primäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und nicht durch Spaltung des Sauerstoffmoleküls in freie Atome.

Die *Traube*sche Auffassung ist bei weitem plausibler als die anderen Theorien der Sauerstoffaktivierung; sie läßt aber noch wichtigen Einwänden Raum. Daß gewissen oxydierbaren Körpern die Fähigkeit zukommt, sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassermoleküls zu oxydieren, unterliegt keinem Zweifel. Auch ist die *Traube*sche Annahme richtig, daß die Spal-

tung des Wassers in diesen Fällen nur dann zustande kommt, wenn die Elemente desselben dem Einfluß entgegengesetzter Affinitäten unterliegen. Als sehr lehrreiches, eindeutiges Beispiel soll hier die Spaltung des Wassers durch hypophosphorige Säure in Gegenwart von Palladium angeführt werden. Wasser wird weder durch die Säure für sich allein, noch durch Palladium für sich allein merklich zerlegt. Trägt man aber Palladiummohr in eine wässerige Lösung von hypophosphoriger Säure, so wird der Wasserstoff des Wassers durch das Palladium und der Sauerstoff durch die Säure herangezogen. Letztere wird zu Phosphorsäure oxydiert, während ersteres sich mit dem Wasserstoff zu einem unbeständigen Hydrid, das sofort in seine Komponente zerfällt, vereinigt:

$$PO_2H_2 + H_2O + Pd = PO_3H_2 + H_2 + Pd.$$

Trifft also das *Traube*sche Schema der langsamen Verbrennung für bestimmte Fälle zu, so ist seine allgemeine Gültigkeit weder theoretisch, noch tatsächlich begründet. Warum sollen sämtliche oxydierbare Körper, ganz unabhängig von ihrer Natur und ihrem Energiezustand, eine größere Affinität zum gebundenen Sauerstoff des Wassers als zum freien Sauerstoff besitzen? Warum soll der freie Sauerstoff den Wasserstoff des Wassermoleküls den gleichzeitig anwesenden, leicht oxydierbaren Körper bevorzugen? Auf diese Fragen gibt die *Traube*sche Theorie keine Antwort. Die Unzulänglichkeit in der Verallgemeinerung des obigen Schemas tritt besonders zum Vorschein, wenn man die langsame Verbrennung des Wasserstoffs in statu nascendi in Betrachtung zieht. Nach dem *Traube*schen Schema soll hier die Reaktion derartig verlaufen, daß der naszierende Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff des Wassermoleküls zu Wasser verbindet, während der Wasserstoff des Wassermoleküls mit freiem Sauerstoff Hydroperoxyd bildet:

$$H_2 + O \vdots H_2 + O_2 = H_2O + H_2O_2.$$

Nimmt man diesen Reaktionsverlauf an, so muß man auch annehmen, daß naszierender Wasserstoff eine größere Affinität zum Sauerstoff des Wassers als zum freien Sauerstoff besitzt, und daß letzterer den Wasserstoff des Wassers leichter als den naszierenden Wasserstoff angreift! Das ist aber Unsinn. Auch mußte *Traube* selbst in einer seiner letzten Arbeiten zugeben, daß in gewissen Fällen der freie Sauerstoff sich auch ohne Mitwirkung des Wassers mit oxydierbaren Stoffen verbinden kann. Dadurch ist aber in seiner Theorie eine gewaltige Lücke entstanden.

Wenn also *Traube* zu einer umfassenden Theorie der langsamen Verbrennung noch nicht gelangte, so ist seine Wahrnehmung, daß bei den Oxydationsprozessen stets ganze Sauerstoffmoleküle und nicht freie Sauerstoffatome zur Wirkung kommen, als ein sehr bedeutender Fortschritt in der Entwicklung der Ideen über diesen Gegenstand zu bezeichnen. Der von *Schönbein* festgestellten Tatsache, daß bei der langsamen Verbrennung von oxydierbaren Körpern der verbrauchte Sauerstoff zur Hälfte aktiviert wird, gab *Traube* eine chemische Grundlage, indem er annahm, daß

dabei stets Hydroperoxyd durch Anlagern des Wasserstoffs des Wassers an molekularen Sauerstoff primär entsteht. Es blieb nunmehr übrig, diesen Satz dahin zu modifizieren, daß der molekulare Sauerstoff mit oxydierbaren Körpern überhaupt sich unter primärer Bildung von Peroxyden verbindet, um zu einer umfassenden Interpretation der Erscheinungen der langsamen Verbrennung zu gelangen.

Diesen weiteren Schritt machten *C. Engler* und *A. Bach* gleichzeitig und unabhängig voneinander, wobei ersterer sich gegen die *van't Hoff*sche Auffassung richtete, während letzterer die *Hoppe-Seyler*sche bekämpfte.

7. Die *Engler-Bach*sche Peroxydtheorie der Sauerstoffaktivierung.

Wie oben (I, 1) erwähnt, wird bei der langsamen Verbrennung die Energie, die zum Aufheben des passiven Zustandes des Sauerstoffes erforderlich ist, von dem oxydierbaren Körper dem Reaktionssystem erteilt. Der Übergang des Sauerstoffs vom passiven Zustand zum aktiven kann nur entweder als eine teilweise oder als eine vollständige Sprengung der Bindungen, die die Atome im Molekül zusammenhalten, aufgefaßt werden. Es ist ohne weiteres klar, daß zur Sprengung einer der Bindungen und zur Überführung des Sauerstoffmoleküls O=O in die —O—O-Gruppe weniger Energie erforderlich ist als zur Sprengung beider Bindungen und zur Überführung des Sauerstoffmoleküls in freie Atome —O— und —O—. Nach der von *Ostwald* aufgestellten Stufenregel entstehen bei den chemischen Reaktionen, die unter Energieentbindung verlaufen, immer zuerst diejenigen Stufen, die den geringsten Energieverlust bedingen. Umgekehrt, geht eine Reaktion unter Energieverbrauch vor sich, wie es auch bei der Spaltung des Sauerstoffmoleküls der Fall ist, so müssen zuerst diejenigen Stufen entstehen, die mit geringster Energieaufnahme erhältlich sind, also im vorliegenden Falle die —O—O-Gruppe und nicht freie Atome —O— und —O—. Da außerdem die freie Energie der oxydierbaren Körper überhaupt verhältnismäßig gering ist, so muß beim Zusammentreffen eines oxydierbaren Körpers mit freiem Sauerstoff zunächst nur eine der Bindungen des Sauerstoffmoleküls gesprengt werden, und der oxydierbare Körper nimmt das aufgespaltene Molekül, d. h. die O—O-Gruppe als solche auf. Die dabei entstehenden Verbindungen gehören zu einer besonderen, durch bestimmte Reaktionen streng charakterisierten Körperklasse: sie sind Peroxyde.

Als Peroxyde sind hier Verbindungen vom Typus des Hydroperoxyds H—O—O—H bezeichnet, die durch die Anwesenheit von zwei miteinander verketteten Sauerstoffatomen im Molekül charakterisiert sind. Dieses Kriterium leidet keine Ausnahme. Wie groß die Anzahl von Sauerstoffatomen in einer Verbindung auch sein mag, so lange keine Verkettung zwischen den Atomen besteht, gibt sie keine der Reaktionen der Peroxyde. So enthält z. B. die Schwefelsäure 4 Sauerstoffatome auf 1 Schwefelatom, sie

ist aber kein Peroxyd. In der Tat ist aus Gründen, auf die wir hier nicht eingehen können, anzunehmen, daß im Schwefelsäuremolekül, die Sauerstoffatome getrennt voneinander, an das Schwefelatom gebunden sind:

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!\!\gg\! S \!\!<\!\! \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

(Schwefelsäure).

Wird aber konzentrierte Schwefelsäure der Elektrolyse unterzogen, so erfolgt durch Vereinigung von zwei Ionen

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!\!\gg\! S \!\!<\!\! \begin{matrix} OH \\ O- \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} HO \\ -O \end{matrix} \!\!>\! S \!\!\ll\!\! \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$$

eine Sauerstoffverkettung und es entsteht eine neue Verbindung, die Überschwefelsäure, die die Eigenschaften der Peroxyde aufweist:

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!\!\gg\! S \!\!<\!\! \begin{matrix} OH & HO \\ O - & - O \end{matrix} \!\!>\! S \!\!\ll\!\! \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$$

(Überschwefelsäure).

Daß die Überschwefelsäure nur durch Verkettung der ungesättigten Sauerstoffatome der Ionen $O_2S(OH)O'$ entstehen kann, ist aus den obigen Formeln ohne weiteres ersichtlich.

Diese Sauerstoffverkettung, die künstlich auf einem Umweg erzielt werden kann, präexistiert im Sauerstoffmolekül $O=O$. Wenn daher letzteres sich mit einem oxydierbaren Körper bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt, so muß primär ein peroxydartiger Körper entstehen. In den allermeisten Fällen läßt sich auch die Peroxydbildung unzweideutig feststellen, so daß hier Theorie und Erfahrung völlig zusammenfallen. Das Auftreten von Peroxyden bei der langsamen Verbrennung wurde von zahlreichen Forschern seit *Schönbein* beobachtet. Hier sei nur auf die schönen Arbeiten *C. Englers* hingewiesen, dem wir eine systematische und sehr erfolgreiche Bearbeitung des Gebietes verdanken.

Sowohl die künstlich dargestellten wie die bei der langsamen Verbrennung von oxydierbaren Körpern entstehenden Peroxyde enthalten ein lose gebundenes, „aktives" Sauerstoffatom, das sie leicht an andere oxydierbare Körper abgeben. Die bereits von *Schönbein* festgestellte kräftige Aktivierung des Sauerstoffs bei der langsamen Verbrennung von leicht oxydierbaren Stoffen beruht also nicht auf der Zerlegung des neutralen Sauerstoffs in Ozon und Antozon, wie er es annahm, nicht auf der stetigen Bildung von Hydroperoxyd durch Vereinigung des molekularen Sauerstoffs mit dem Wasserstoff des in Reaktion tretenden Wassers, wie es *Traube* annahm, sondern auf der primären, direkten Bildung von Peroxyden durch Anlagerung von teilweise dissoziierten Sauerstoffmolekülen an die oxydierbaren Körper.

Die chemische Natur der oxydierbaren Körper ist für das Entstehen der Peroxyde nicht ausschlaggebend. Die an die $-O-O$-Gruppe gebundenen Radikale mögen elektronegativ, wie bei der Überschwefelsäure, oder elektropositiv, wie beim Natriumperoxyd, organische oder anorganische Komplexe

sein, stets geben die Peroxyde die Hälfte der der —O—O-Gruppe entsprechenden Sauerstoffmenge an andere oxydierbare Körper ab. Der Hauptsache nach läßt sich diese Sauerstoffabgabe nach dem Vorgange *Englers* folgenderweise formulieren:

Es sei A ein leicht oxydierbarer Körper, z. B. Terpentinöl, B ein gleichzeitig anwesender Körper, der für sich allein bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst langsam oxydiert wird, z. B. Indigoblau. Ersteren nennt *Engler* nicht wohl zutreffend „Autoxydator", letzteren „Akzeptor". In Berührung mit freiem Sauerstoff nimmt zunächst A ein aufgespaltenes Sauerstoffmolekül unter Peroxydbildung auf:

$$A + O_2 \longrightarrow AO_2.$$

Dann reagiert das entstandene Peroxyd mit dem „Akzeptor", wobei die Hälfte des von A aufgenommenen Sauerstoffs an B übertragen wird:

$$AO_2 + B \longrightarrow AO + BO.$$

So entsteht z. B. bei der langsamen Verbrennung von naszierendem Wasserstoff zuerst Hydroperoxyd, das dann mit noch nicht oxydiertem Wasserstoff sich zu Wasser umsetzt:

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O_2$$
$$H_2O_2 + H_2 \longrightarrow 2H_2O.$$

In einigen Fällen kann das nach der Abgabe des aktiven Sauerstoffs resultierende Oxyd sein zweites Sauerstoffatom unter Regenerierung des ursprünglichen leicht oxydierbaren Körpers an den Akzeptor abgeben.

$$AO + B \longrightarrow A + BO.$$

Hierher gehört z. B. die Sauerstoffübertragung durch Platinschwarz. Wie es *Engler* und *Wöhler* nachwiesen, nimmt fein verteiltes Platin den molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung auf und gibt ihn dann stufenweise an oxydierbare Körper ab:

$$Pt + O_2 \longrightarrow PtO_2 \quad PtO_2 \longrightarrow PtO + O \quad PtO \longrightarrow Pt + O.$$

Die meisten Peroxyde werden durch Wasser hydrolysiert, d. i. in die entsprechenden Oxyde und Hydroperoxyd verwandelt. Die Umwandlung erfolgt in zwei Stufen. Zunächst entsteht durch Anlagerung von Wasser an das Peroxyd ein Peroxydhydrat:

$$A\left\langle{O \atop O}\right. + {H \atop OH} \longrightarrow A\left\langle{OH \atop O-OH}\right..$$

Letzteres zerfällt dann in Oxyd und Hydroperoxyd:

$$A\left\langle{OH \atop O-OH}\right. \longrightarrow AO + HOOH.$$

Die Reaktion ist umkehrbar, da aus Oxyden und Hydroperoxyd die entsprechenden Peroxyde unter Wasserausscheidung entstehen.

Diese Ausführungen genügen, eine Vorstellung über den Mechanismus der langsamen Verbrennung und der Sauerstoffaktivierung zu geben, inso-

fern es sich um die Oxydation von oxydierbaren und leicht oxydierbaren Körpern in vitro durch den Luftsauerstoff handelt.

8. Zusammenfassung.

Fassen wir die im obigen kurz besprochenen, auf die Entwicklungsgeschichte der Ideen über die langsame Verbrennung bezüglichen Tatsachen zusammen, so ergibt sich folgendes:

Als Urheber der jetzt allgemein geltenden, auf einer umfangreichen experimentalen Grundlage beruhenden Anschauungen über den Mechanismus der langsamen Verbrennung und der Sauerstoffaktivierung ist unbestreitbar *Christian Friedrich Schönbein* zu bezeichnen. Er war es, der zuerst das Auftreten von aktivem Sauerstoff bei der langsamen Verbrennung entdeckte, er war es, der zuerst durch quantitative Versuche die höchst wichtige fundamentale Tatsache feststellte, daß bei der langsamen Verbrennung gleichviel Sauerstoff von dem oxydierbaren Körper verbraucht, wie aktiviert wird. Bei dem damaligen Stand der Kenntnisse konnte natürlicherweise *Schönbein* eine allen Anforderungen entsprechende Theorie nicht aufstellen. Durch die Annahme zweier stofflich verschiedener, getrennt existenzfähiger aktiver Sauerstoffmodifikationen wurde er irre geführt. Schon damals aber zeigte er ein tieferes Eindringen in das Wesen der langsamen Verbrennung, wenn er betonte, daß bei der langsamen Verbrennung von organischen Stoffen nicht nur Hydroperoxyd, sondern auch organische Peroxyde entstehen. Man hat schon also hier in nuce die moderne *Engler-Bach*sche Peroxydtheorie der Sauerstoffaktivierung.

Die *Schönbein*schen Ansichten enthielten also die Grundelemente, die zur richtigen Lösung des Problems der langsamen Verbrennung erforderlich waren. Um so mehr auffallend ist die Tatsache, daß das Problem erst etwa 30 Jahre nach dem Tode des Forschers gelöst wurde.

Die fleißige Forschung, für die die *Schönbein*schen Anschauungen einen kräftigen Impuls gaben, entfaltete sich weiter in zwei verschiedene Richtungen. Eine Anzahl von Forschern hielten eine Zeitlang an die Spaltung des inerten Sauerstoffs in zwei aktive Modifikationen fest. Die einen (*Clausius*, *Brodie*, *Meissner* u. a.) schlossen sich dabei direkt der *Schönbein*schen Ozon-Antozontheorie an und setzten die Existenz zweier stofflich verschiedener Sauerstoffmodifikationen voraus. Die anderen (*van 't Hoff* und seine Schüler) nahmen nur eine elektrische Verschiedenheit zwischen den Sauerstoffmodifikationen an (positive und negative Sauerstoffionen). Die dritten (*Hoppe-Seyler* und seine Nachfolger) glauben zwar an eine Spaltung des Sauerstoffmoleküls in freie Atome, sie nehmen aber für diese weder eine stoffliche noch eine elektrische Verschiedenheit an. Alle diese Ansichten erwiesen sich als mit den Tatsachen unvereinbar, und die Forschung wird in dieser Richtung nicht mehr fortgesetzt.

Von den *Schönbein*schen fundamentalen Anschauungen, wie die anderen Forscher, ausgehend, schlug *M. Traube* einen ganz neuen Weg ein. Die

hälftige Aktivierung des Sauerstoffs bei der langsamen Verbrennung führt er nicht auf eine Spaltung des Sauerstoffmoleküls in freie Atome, sondern auf die Bildung einer definierten chemischen Verbindung, des Hydroperoxyds, zurück. Um das stetige Auftreten des Hydroperoxyds zu begründen, mußte aber *Traube* die direkte Beteiligung des Wassers an allen langsamen Oxydationsprozessen voraussetzen. Bei der langsamen Verbrennung sei der oxydierbare Körper nicht durch den freien Sauerstoff, sondern durch den des Wassermoleküls oxydiert, während der Wasserstoff des letzteren sich mit einem ganzen Sauerstoffmolekül zu Hydroperoxyd vereinigt. Diese Erklärungsweise trifft wohl für bestimmte Fälle (z. B. für die Oxydation der unedlen Metalle in Gegenwart von Wasser), nicht aber für das Gesamtgebiet der langsamen Verbrennung zu. Sucht man sie zu verallgemeinern, so wird sie, wie es bei der Interpretation der langsamen Verbrennung des naszierenden Wasserstoffs der Fall ist, ad absurdum geführt, was auch *Traube* selbst zugeben mußte.

Den Ausweg zur richtigen Lösung des Problems der langsamen Verbrennung fanden *C. Engler* und *A. Bach* gleichzeitig und unabhängig voneinander, indem sie die umfassende Peroxydtheorie der langsamen Verbrennung aufstellten. Diese Theorie läßt sich in folgende Sätze formulieren:

1. Bei der langsamen Verbrennung wird das Sauerstoffmolekül O=O durch die freie Energie des oxydierbaren Körpers unvollständig dissoziiert und kommt als —O—O-Gruppe zur Wirkung.

2. Sämtliche oxydierbare Körper unabhängig von ihrer chemischen Natur nehmen die in dieser Weise entstehenden —O—O-Gruppen unter primärer Bildung von Peroxyden auf.

3. Die entstandenen Peroxyde enthalten die Hälfte des bei der Oxydation aufgenommenen Sauerstoffs in lose gebundenem, aktivem Zustand und geben ihn daher leicht an andere oxydierbare Stoffe ab.

Wie sich die *Engler-Bach*sche Peroxydtheorie der langsamen Verbrennung auf die in lebenden Organismen stattfindenden Oxydationsprozesse anwenden läßt, werden wir im nachfolgenden sehen.

II. Katalytische Erscheinungen bei der langsamen Verbrennung.

1. Allgemeines.

Als Katalyse bezeichnet man nach dem Vorgang von *Ostwald* die Beschleunigung einer von selbst verlaufenden Reaktion durch einen fremden Stoff, der im Endprodukt nicht erscheint. Rohrzucker z. B. wird beim Erhitzen mit Wasser äußerst langsam in ein äquimolekulares Gemisch von Traubenzucker und Fruchtzucker verwandelt. Fügt man aber der Rohrzuckerlösung etwas Schwefelsäure zu, so erfolgt die Umwandlung in sehr kurzer Zeit, ohne daß dabei der Endzustand der Reaktion (Bildung gleicher Teile Traubenzuckers und Fruchtzuckers) eine Änderung erfährt.

In einer großen Anzahl von Fällen führt der fremde Stoff — der Katalysator — dem Reaktionssystem scheinbar keine freie Energie zu.

Die Beschleunigung der Inversion des Rohrzuckers oder der Verzuckerung der Stärke durch geringe Mengen Schwefelsäure kann durch eine Energiezufuhr nicht ohne weiteres erklärt werden. In anderen Fällen dagegen ist die Erteilung von freier Energie dem System durch den Katalysator nicht zu verneinen. Fein verteiltes Platin (Platinschwarz) beschleunigt in hohem Maße die langsame Verbrennung von zahlreichen Körpern, die für sich allein durch den Luftsauerstoff nur äußerst langsam angegriffen werden. Wir wissen jetzt, daß das Platin hierbei Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnimmt und in aktiviertem Zustand an oxydierbare Körper abgibt. Nun muß aber dieser Sauerstoffaufnahme eine Aufspaltung des Sauerstoffmoleküls durch die freie Energie des fein verteilten Platins vorausgehen. Immerhin ist die Energiemenge, die der Katalysator einem Reaktionssystem zuführt, stets sehr gering. Sie vermag die Beschleunigung einer von selbst langsam verlaufenden Reaktion einzuleiten, sie genügt aber nicht, ein im stabilen Zustand befindliches System in Gang zu setzen. So ist z. B. kein Katalysator bekannt, der die langsame Verbrennung von für sich bei gewöhnlicher Temperatur unoxydierbaren Stoffen bewirkt.

Die ursprüngliche Geschwindigkeit, mit der die Reaktion verläuft, ist für das Zustandekommen der Katalyse keineswegs ausschlaggebend. „Die Gesetze der Energetik", sagt *Ostwald*, „diktieren keinen Zahlenwert der Geschwindigkeit, die dabei eingehalten werden muß; sie verlangen nur, daß diese Geschwindigkeit nicht streng Null ist, sondern einen endlichen Wert hat", d. i. sie verlangen, daß das System sich im Zustand der Umwandlung, nicht aber im Zustand der Stabilität befindet.

Die langsame Verbrennung gehört zu den Prozessen, die von selbst vor sich gehen; sie läßt daher den Erscheinungen der Katalyse einen weiten Raum. Im nachstehenden wollen wir nun die katalytischen Erscheinungen besprechen, die zur Erläuterung des Zusammenhanges zwischen der langsamen Verbrennung und den Oxydationsfermenten herangezogen werden können.

2. Abgabe des Peroxydsauerstoffs als katalytischer Prozeß.

Betrachten wir näher den Fall der langsamen Verbrennung eines schwerer oxydierbaren Körpers durch den freien Sauerstoff unter Mitwirkung eines leicht oxydierbaren Körpers, z. B. die Oxydation des Indigoblaus in Gegenwart von Terpentinöl.

Das Indigoblau ist dem freien Sauerstoff gegenüber nicht absolut beständig, da bekanntlich nach längerer Berührung mit der Luft der Farbstoff merklich „gebleicht" wird. Man kann daher sagen, daß das Indigoblau durch den freien Sauerstoff, wenn auch mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit, angegriffen wird. Nach den jetzt geltenden Ansichten über das Wesen der langsamen Verbrennung erfolgt dieser Oxydationsprozeß in der Weise, daß der Farbstoff den molekularen Sauerstoff unter Aufspaltung einer der Bindungen des Moleküls aufnimmt. Es entsteht dabei eine peroxydartige Verbindung, deren aktiver Sauerstoff (Peroxydsauerstoff) zur weiteren Oxydation des Farbstoffes verbraucht wird.

In ähnlicher Weise wie das Indigoblau, aber mit unermessen größerer Geschwindigkeit, nimmt auch das Terpentinöl Sauerstoff unter Bildung eines Peroxyds auf. Daß hier tatsächlich ein organisches, vom Ozon und vom Hydroperoxyd verschiedenes Peroxyd entsteht, wurde von *Engler* und seinen Mitarbeitern mit voller Sicherheit festgestellt. Dieses Peroxyd gibt nun die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs, also den Peroxydsauerstoff, an das Indigoblau ab, wodurch die Oxydation des letzteren eine starke Beschleunigung erfährt. In dem Oxydationsprodukt des Indigoblaus, dem Isatin, erscheint weder das Terpentinöl, noch irgend eines seiner Umwandlungsprodukte. Wir haben also hier einen Vorgang, der der *Ostwald*schen Definition der Katalyse vollkommen entspricht: Beschleunigung einer von selbst verlaufenden Reaktion durch einen Stoff, der im Endprodukt nicht erscheint. Das Terpentinöl ist also hier ein Katalysator, die Abgabe des vom Terpentinöl erzeugten Peroxydsauerstoffs an das Indigoblau ist ein katalytischer Prozeß. Daß im vorliegenden Falle der Katalysator im Prozeß der Sauerstoffaktivierung verbraucht wird, ändert nichts an der Sachlage. Wir werden bald einen Fall kennen lernen, in dem der gleiche Prozeß der Sauerstoffaktivierung unter stetigem Regenerieren des Katalysators vor sich geht. Es besteht also kein prinzipieller Unterschied zwischen den Katalysatoren, die in verschwindend kleiner Menge ihre Wirkung äußern, und denjenigen, die nur proportionell ihrer Menge wirken.

3. Katalytische Übertragung des sämtlichen, von dem leicht oxydierbaren Körper aufgenommenen Sauerstoffs an andere oxydierbare Körper.

Die Aktivität des Peroxydsauerstoffs beruht darauf, daß er an die als Peroxyde bezeichneten Körper lose gebunden ist und daher denselben durch oxydierbare Körper leicht entzogen wird. Es gibt aber leicht oxydierbare Körper, die den molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnehmen und die den sämtlichen aufgenommenen Sauerstoff in lose gebundenem, aktivem Zustand enthalten. Dies ist besonders der Fall beim fein verteilten Platin, dessen Verhalten gegen den freien Sauerstoff von *Engler* und *Wöhler* näher untersucht worden ist. Sie fanden nämlich, daß in Übereinstimmung mit der allgemeinen Regel fein verteiltes Platinmetall für je 1 Metallatom ein Sauerstoffmolekül aufnimmt. Es entsteht dabei das Platinperoxyd PtO_2, das eine kräftige oxydierende Wirkung ausübt. Ist ein oxydierbarer Körper (Akzeptor) dagegen, so wird zunächst eines der Sauerstoffatome des Platinperoxyds auf denselben übertragen, also nach dem *Engler*schen Schema:

$$A + O_2 \longrightarrow AO_2 \qquad AO_2 + B \longrightarrow AO + BO.$$

Aber auch das andere Sauerstoffatom kann dem entstandenen Platinmonoxyd durch den im Überschuß vorhandenen oxydierbaren Körper unter Regenerierung des Platinmetalls entzogen werden:

$$AO + B = A + BO.$$

Der Gesamtvorgang der Sauerstoffübertragung:

$$A + O_2 + 2B \longrightarrow AO_2 + 2B \longrightarrow A + 2BO$$

erscheint also als ein katalytischer Prozeß, bei dem der Katalysator, das Platinmetall, stets regeneriert wird. In der neuesten Zeit ist dieser Prozeß der Sauerstoffübertragung in der Großindustrie zur Darstellung von Schwefelsäure (Oxydation des Schwefeldioxyds SO_2 zu Schwefelsäureanhydrid SO_3 durch den Luftsauerstoff) mit glänzendem Erfolg angewandt worden.

Wird der Katalysator stets regeneriert, so kann eine kleine Menge desselben die Umwandlung einer unbegrenzten Menge der betreffenden Substrate bewirken. Je größer die Geschwindigkeit ist, mit der das Platinschwarz den Sauerstoff aufnimmt und in aktivem Zustand an den oxydierbaren Körper abgibt, desto größer ist das Mißverhältnis zwischen der Menge des Katalysators und der Größe der Umwandlung. Wie wunderhaft aber gewisse katalytische Prozesse auch erscheinen mögen, lassen sie sich doch — wenigstens in einigen Fällen — auf bestimmte chemische Reaktionen, auf die Bildung von wirksamen Zwischenprodukten zurückführen. Dem äußeren Anschein nach ist die Oxydation des Indigoblaus durch die Vermittlung des Terpentinöls von der Oxydation desselben Farbstoffs durch die Vermittlung des fein verteilten Platins völlig verschieden: das Terpentinöl wirkt nur seiner Menge proportional und wird im Oxydationsprozeß verbraucht: von einem stöchiometrischen Verhältnis zwischen der Menge des vorhandenen Platins und der Menge des dadurch aktivierten Sauerstoffs kann gar keine Rede sein. Die nähere Untersuchung läßt aber erkennen, daß in beiden Fällen der Aktivierung des Sauerstoffs dieselbe chemische Reaktion — die Aufnahme von molekularem Sauerstoff unter Peroxydbildung — zugrunde liegt. Ob dabei der Katalysator nur die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an den oxydierbaren Körper abgibt, wobei er selbst in ein stabiles Oxyd verwandelt wird, oder gibt die ganze Sauerstoffmenge unter Selbstregenerierung ab, hängt ausschließlich von der relativen Verwandtschaft des Katalysators und des oxydierbaren Körpers zum Sauerstoff ab. Das oxydierte Terpentinöl kann nur auf einem langen Umweg zu den ursprünglichen Kohlenwasserstoffen reduziert werden, während dem oxydierten Platin der sämtliche Sauerstoff sehr leicht entzogen werden kann.

4. Beschleunigender Einfluß der Metallsalze auf die Abgabe des Peroxydsauerstoffs an oxydierbare Körper.

Wie oben gesagt, wird die freiwillige Oxydation von schwer oxydierbaren Körpern durch die Oxydation von gleichzeitig anwesenden leicht oxydierbaren Körpern stark beschleunigt. Diese Beschleunigung ist auf die Vermehrung des Peroxydsauerstoffs, der dem schwer oxydierbaren Körper zugeführt wird, zurückzuführen. Die Abgabe des Peroxydsauerstoffs erfolgt aber nicht plötzlich, sondern verläuft je nach der Natur des entstandenen Peroxyds und der des oxydierbaren Körpers mehr oder weniger langsam. Nun kann dieser mehr oder weniger langsam verlaufende Pro-

zeß seinerseits durch gewisse Metallsalze weiter beschleunigt werden. Auch hier sind die Grundtatsachen bereits von *Schönbein* festgestellt worden. Er fand nämlich, daß eine minimale Spur eines Ferrosalzes die oxydierende Wirkung des Hydroperoxyds auf Indigo, Jodkalium und andere Körper erheblich beschleunigt. Die Oxydation dieser Körper durch den Luftsauerstoff in Gegenwart von leicht oxydierbaren Körpern (Terpentinöl, Benzaldehyd usw.) wird ebenfalls durch Ferrosalze beschleunigt. Andere Metallsalze (Mangansalze, Kupfersalze) üben eine ähnliche Wirkung auf die Oxydation von oxydierbaren Körpern sowohl durch den Luftsauerstoff wie durch Hydroperoxyd aus. Erwähnt sei hier z. B. der beschleunigende Einfluß der Mangansalze auf die Oxydation der trocknenden Öle, des Hydrochinons und anderer Körper, die schon für sich allein den freien Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur mit meßbarer Geschwindigkeit aufnehmen.

Da bei der langsamen Verbrennung dieser Körper erfahrungsgemäß Peroxyde entstehen, so ist hier die Beschleunigung des Oxydationsprozesses durch Metallsalze auf dieselbe Ursache, wie die Beschleunigung der oxydierenden Wirkung des Hydroperoxyds durch Ferrosalze, zurückzuführen. Mit den zahlreichen, auf dieses Gebiet bezüglichen Tatsachen ist am besten die Annahme vereinbar, daß die Metallsalze sich mit den Peroxyden zu intermediären, unbeständigen Komplexen vereinigen, die den Peroxydsauerstoff an oxydierbare Körper leichter als die ursprünglichen Peroxyde abgeben. In einigen Fällen sind auch diese peroxydartigen Zwischenprodukte isoliert und untersucht worden.

5. Katalytische oxydierende Agenzien im Pflanzen- und Tierreich.

An die Vorgänge der langsamen Verbrennung schließen sich also zweierlei katalytische, durch zwei Arten katalytischer Agenzien bewirkte Prozesse. Die schon von selbst vor sich gehende Oxydation wird durch gewisse, leicht oxydierbare Körper in hohem Maße beschleunigt. Diese Beschleunigung wird zweifellos durch die Vermehrung des Peroxydsauerstoffs im Reaktionssystem bewirkt, wobei die leicht oxydierbaren Körper, sei es, daß sie im Prozeß der Peroxydbildung verbraucht oder stets regeneriert werden, als Katalysatoren fungieren. Die Abgabe des Peroxydsauerstoffs an die oxydierbaren Körper wird weiter durch eine zweite Art Katalysatoren beschleunigt. Es sind dies Metallsalze, hauptsächlich Ferro- und Manganoverbindungen.

Die biologischen Oxydationsprozesse gehören zu den Vorgängen der langsamen Verbrennung und als solche müssen sie der katalytischen Beeinflussung zugänglich sein. Höchst bedeutungsvoll ist daher die Tatsache, daß im Pflanzen- und Tierreich ebenfalls zwei Arten katalytischer Oxydationsagenzien in Form von Fermenten aufgefunden worden sind: die einen beschleunigen die langsame Verbrennung von schwerer oxydierbaren Körpern in ähnlicher Weise wie Terpentinöl oder Benzaldehyd, die anderen beschleunigen die oxydierende Wirkung der Peroxyde in ähnlicher Weise wie Ferrosulfat. Es sind dies die Oxydasen und die Peroxydasen.

Daß im Pflanzenreich Agenzien vorkommen, die die Oxydation von für sich allein anscheinend unoxydierbaren Stoffen bewirken, ist schon seit ein Jahrhundert bekannt. *Göttling* und *Boulay* machten im Jahre 1809 die Beobachtung, daß Guajaktinktur durch Gummi arabicum blau gefärbt wird. Bald darauf wurde von *Planche* festgestellt, daß die Bläuung der Guajaktinktur auch durch frische Pflanzenteile hervorgerufen wird. Er erkannte weiter, daß nach kurzem Erhitzen die Fähigkeit der Pflanzenteile, Guajaktinktur zu bläuen, völlig aufgehoben wird. Zahlreiche Forscher beschäftigten sich seitdem mit diesen Erscheinungen, aber auch hier verdanken wir *Schönbein* die Grundtatsachen, die zum Aufbau der modernen Lehre von den Oxydationsfermenten dienten. Mittelst derselben Reagenzien, die noch heute zum Nachweis und zur Untersuchung der Oxydationsfermente benutzt werden, stellte er fest, daß die hier in Betracht kommenden oxydierenden Agenzien im Pflanzen- und Tierreich weit verbreitet sind. Er erkannte die katalytische Natur dieser Agenzien, indem er die Ähnlichkeit ihrer sauerstofferregenden und sauerstoffübertragenden Wirkung mit der des Platinmohrs und des Ferrosulfats betonte. Er erkannte die physiologische Bedeutung dieser oxydierenden Agenzien, indem er sie als Vermittler der Atmungsprozesse ansah. Er verknüpfte die Wirkung dieser oxydierenden Agenzien mit den Vorgängen der langsamen Verbrennung und gab — im Sinne der oben besprochenen Ozon-Antozontheorie — eine Erklärung des Vorganges, die mutatis mutandis noch heute sich als zutreffend erweist. Es ist wirklich eine auffallende und unerfreuliche Tatsache, daß die wissenschaftliche Ausgestaltung der *Schönbein*schen Ansichten mehr als ein Halbjahrhundert in Anspruch genommen hat.

Von den in theoretischer Hinsicht wichtigen Stadien der weiteren Entwicklung der Lehre von den Oxydationsfermenten sollen hier folgende erwähnt werden:

Die Bezeichnung „Oxydationsferment" wurde zuerst von *Traube* geschaffen, der ebenfalls die Atmungsprozesse im Sinne seiner im obigen besprochenen Theorie der langsamen Verbrennung zu erklären suchte. *G. Bertrand*, der das von *H. Joshida* im Safte des japanischen Lackbaumes entdeckte oxydierende Ferment einer näheren Untersuchung unterzog, belegte es mit dem Namen Lackase. Er fand die Lackase, wie übrigens zu erwarten war, in zahlreichen Pflanzen und stellte eine Theorie der Oxydasenwirkung auf. Nach dieser Theorie, der die *Hoppe-Seyler*sche Auffassung der Sauerstoffaktivierung (I, 5) zugrunde liegt, soll das Manganoxydul das wirksame Agens der Lackasen sein, indem es das Sauerstoffmolekül in seine Atome spaltet. In der neuesten Zeit wurde das Gebiet der Oxydationsfermente von *A. Bach* zum Teil in Gemeinschaft mit *R. Chodat* einer eingehenden, experimentalen Bearbeitung im Sinne der Peroxydtheorie der Sauerstoffaktivierung unterzogen. Wie aus nachstehendem ersichtlich wird, ist die zuerst von *Bach* aufgestellte Peroxydtheorie der Oxydationsfermente mit dem umfangreichen, tatsächlichen Material am besten vereinbar. Für die Erkenntnis der physiologischen Bedeutung der Oxyda-

tionsfermente ist von großem Interesse die von *V. Palladin* experimentell festgestellte Tatsache, daß in Pflanzen der Wirkung der Oxydationsfermente die der Gärungsfermente vorausgeht, daß also die Atmung als ein komplizierter Prozeß, an dem Gärungsfermente und Oxydationsfermente mitwirken, aufzufassen ist. Sämtliche hier in Betracht kommende Agenzien bezeichnet *Palladin* als „Atmungsenzyme".

Bereits *Schönbein* stellte durch zahlreiche Beobachtungen fest, daß im Pflanzen- und Tierreich zweierlei katalytische oxydierende Agenzien vorkommen. Die einen üben ihre Wirkung in der Weise aus, daß sie den freien Sauerstoff auf den oxydierbaren Körper übertragen. Die anderen vermögen die gleiche oxydierende Wirkung nur durch die Vermittlung des lose gebundenen Sauerstoffs des Hydroperoxyds oder ähnlicher Peroxyde herbeizuführen. Erstere, die man jetzt allgemein als Oxydasen, zum Teil auch als Oxygenasen (siehe weiter unten, VI, 2) bezeichnet, spielen also bei der Oxydation von oxydierbaren Körpern dieselbe Rolle wie das Terpentinöl oder das Platinschwarz bei der Oxydation des Indigoblaus. Letztere, die als Peroxydasen bekannt sind, wirken wie das Ferrosulfat bei der Oxydation des Indigoblaus durch Hydroperoxyd oder andere Peroxyde. Daraus ergibt sich die natürliche Einteilung der Oxydationsfermente in zwei Hauptgruppen: I. die Oxydasen, II. die Peroxydasen. Von den Oxydasen sind weiter folgende voneinander verschiedene, spezifisch wirkende Arten bekannt (Nomenklatur von *C. Oppenheimer*):

1. Phenolase,
2. Tyrosinase,
3. Purinoxydasen,
4. Alkoholoxydase,
5. Aldehydase.

Diese Einteilung kann nur als eine vorläufige angesehen werden, da das ganze Gebiet der Oxydationsfermente, auf dem jetzt tüchtig gearbeitet wird, sich im Zustand der raschen Entwicklung befindet.

An die Oxydationsfermente schließt sich ein im Pflanzen- und Tierreich weit verbreitetes Ferment, durch dessen Wirkung Hydroperoxyd in ähnlicher Weise, wie durch die des Mangandioxyds oder des Platins in Wasser und inerten, molekularen Sauerstoff zerlegt wird. Es ist dies die Katalase. Für die Beurteilung der Peroxydasewirkung ist auch die Kenntnis der Katalase erforderlich.

Im nachfolgenden sollen die einzelnen Oxydationsfermente näher besprochen werden.

III. Die Oxydasen.

1. Phenolase.

Die Phenolase ist die erste der bekannt gewordenen Oxydasen. Die schon vor einem Jahrhundert beobachtete Blaufärbung der Guajaktinktur durch Gummi arabicum beruht auf der Wirkung dieser Oxydase, die durch die Vermittlung des Luftsauerstoffs einen phenolartigen Bestandteil der

Guajaktinktur — die Guajakonsäure — zu einem blauen Produkt oxydiert. Die Phenolase ist im Pflanzen- und Tierreich weit verbreitet. Ihre Fermentnatur, die von verschiedenen Forschern vermutet wurde, ist von *G. Bertrand*, der die Phenolase (Lakkase) zuerst, wenn auch nicht in chemisch reinem Zustande, isolierte und näher untersuchte, festgestellt worden.

Zur Darstellung der Phenolase in festem Zustand benutzt man dieselben Methoden, die auch bei der Isolierung anderer Fermente benutzt werden. Wässerige Extrakte aus oxydasehaltigen Pflanzenteilen oder Tierorganen werden meistens mit starkem Alkohol gefällt und der entstandene Niederschlag wird durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt. Die Oxydase kann auch durch Sättigen ihrer wässerigen Lösung mit Ammonsulfat ausgefällt werden. In den allermeisten Fällen wird die Verarbeitung von pflanzlichen und tierischen Extrakten durch die Anwesenheit von schleimigen Stoffen, die das Filtrieren der Flüssigkeit so gut wie völlig verhindern, stark erschwert. *A. Bach* veröffentlichte jüngst eine Methode, die gestattet, diesem Übelstand vorzubeugen. Er versetzt die Extrakte mit 5—10% Magnesiumsulfat, wodurch der Zustand dieser Kolloide derartig verändert wird, daß sie schon durch verhältnismäßig geringe Mengen Alkohols völlig ausgefällt werden können, ohne daß dabei beträchtliche Fermentmengen mitgerissen werden. Die leicht filtrierende, fermenthaltige Flüssigkeit wird dann direkt der fraktionierten Fällung mit Alkohol unterworfen, wobei je nach der Anforderung das ursprüngliche Extrakt in eine beliebige Anzahl von Fraktionen in kurzer Zeit zerlegt werden kann.

In allen Fällen lassen sich die erhaltenen Phenolasepräparate durch Dialyse von verschiedenen Verunreinigungen (Zuckerarten, Salze organischer und anorganischer Säuren) in beträchtlichem Maße befreien.

Die durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol gereinigte Phenolase ist eine gummiartige, stickstoffhaltige Masse, die die Eiweißreaktion nicht gibt. Allem Anschein nach ist sie ein Abbauprodukt der Eiweißstoffe. Die Asche der Phenolase enthält Phosphorsäure, Kalium, Magnesium, Calcium, Eisen und Mangan. Die Anwesenheit des letzteren gab *G. Bertrand* zu seiner Theorie der Oxydasewirkung Veranlassung (VI, 2). Indessen läßt sich die Phenolase vom Eisen und Mangan völlig befreien, ohne daß sie dabei ihre oxydierende Wirkung einbüßt.

Wie andere Fermente, wird die Phenolase durch Kochhitze zerstört. In einigen Fällen findet aber nach wenigen Stunden Regenerierung der zerstörten Oxydase statt. Diese Erscheinung wird von mehreren Forschern dahin erklärt, daß durch Kochhitze wohl das bereits vorhandene aktive Ferment, nicht aber das Proferment oder Zymogen zerstört wird. Aus letzterem entsteht dann aktive Oxydase, wie es unter normalen Bedingungen der Fall ist. Wird die Oxydaselösung ein zweites Mal zum Kochen erhitzt, so erfolgt keine Regenerierung mehr.

Mineralsäuren gegenüber ist die Phenolase sehr empfindlich. Fluornatrium, Quecksilberchlorid und andere „Gifte“ heben ebenfalls ihre oxydierende Wirkung auf.

In bezug auf das Vorkommen von Phenolase in Pflanzen äußerte *Pfeffer* die Ansicht, daß die im ausgetretenen Pflanzensaft zu beobachtenden, auf einer Sauerstoffaktivierung beruhenden Oxydationsprozesse, die man heute der Wirkung einer Oxydase zuschreibt, lediglich eine postmortale Erscheinung seien. Denn beim Zerreiben der Pflanze treffen verschiedene Bestandteile der Zellen zusammen, die während des Lebens nie miteinander in Berührung kommen. Die mit derartigen Materialien gemachten Erfahrungen können daher keine Aufschlüsse über die Oxydationsvorgänge geben, die im lebenden Protoplasma sich abspielen. Demgegenüber konnten *Bach* und *Chodat* den Nachweis erbringen, daß die Phenolase in der lebenden Zelle existiert und schon dort ihre oxydierende Einwirkung ausübt. Es ist seit *Schönbein* bekannt, daß die peripherischen Zellschichten von frischen Kartoffelknollen ein oxydierendes Agens enthalten, das aus Jodkalium Jod freimacht. Behandelt man nun jungen, oxydasereichen Kartoffelknollen entnommene Dünnschnitte zunächst mit *Detmers* physiologischer Salzlösung (behufs Entfernung des von den zerstörten Zellen herstammenden Saftes) und dann mit Jodkaliumlösung, so beobachtet man unter dem Mikroskop, daß die im Innern der Zellen enthaltenen Stärkekörner sich allmählich intensiv blau färben. Aus dem eingedrungenen Jodkalium wird also im Innern des Protoplasmaschlauches Jod in Freiheit gesetzt. Daß die Zellen dabei noch einige Zeit am Leben bleiben, geht daraus hervor, daß auf Zusatz von hypertonischen Salzlösungen eine normale Plasmolyse sowohl der gefärbte Stärkekörner enthaltenen, wie der stärkefreien Zellen beobachtet werden kann. Wendet man von vornherein hypertonische Jodkaliumlösungen an, so kann man gleichzeitige Färbung der Stärkekörner und Plasmolyse beobachten. Den inneren Zellschichten der Kartoffelknolle entnommene Dünnschnitte geben diese Reaktion nicht, sie enthalten aber auch keine Phenolase.

Die Wirkung der Phenolase erstreckt sich auf drei weit voneinander stehende Körperklassen. Durch die Vermittlung des Luftsauerstoffs oxydiert die Phenolase:

1. Jodwasserstoffsäure unter Jodentbindung. Eine angesäuerte, mit etwas Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung färbt sich in Gegenwart von Phenolase nach kurzer Zeit tief blau.

2. Aromatische Amine unter Farbstoffbildung. Der einfachste Vertreter dieser Körperklasse ist das Anilin oder Phenylamin, $C_6H_5 . NH_2$, das in essigsaurer Lösung sich in Gegenwart von Phenolase rot färbt.

3. Phenole unter Bildung von gefärbten Produkten, die sich meistens zu wenig löslichen Produkten weiter kondensieren. Hierher gehören einwertige Phenole, deren einfachster Vertreter das gewöhnliche Phenol, $C_6H_5 . OH$, ist, zweiwertige Phenole, $C_6H_4(OH)_2$ (Hydrochinon und Pyrocatechin), und das dreiwertige Phenol, $C_6H_5(OH)_3$ (Pyrogallol).

Diesen drei Körperklassen:

J H (Jodwasserstoffsäure)
R . N H_2 (aromatische Amine)
R . O H (Phenole)

ist nur die Anwesenheit von beweglichem, leicht oxydierbarem Wasserstoff im Molekül gemein. Aus theoretischen Gründen dürfte man annehmen, daß es mindestens drei Phenolasen, je eine für eine Körperklasse gibt. Allein bisher ist es noch nicht gelungen, die drei hypothetischen Oxydasen voneinander zu trennen bzw. ihre Existenz nachzuweisen.

Von sehr großem Interesse in theoretischer Hinsicht sind die Beziehungen der Phenolase zu dem als Peroxydase bezeichneten Ferment, das im Pflanzen- und Tierkörper sozusagen nie fehlt. Wie oben erwähnt, beschleunigt die Peroxydase, die für sich allein keine oxydierende Wirkung ausübt, die Übertragung des lose gebundenen Peroxydsauerstoffs auf das oxydierbare Substrat. Bemerkenswert ist hier, daß die Peroxydase im Verein mit Hydroperoxyd oder organischen Peroxyden genau dieselben Oxydationsreaktionen wie die Phenolase unter Mitwirkung des freien Sauerstoffs bewirkt. Zwischen den oxydierenden Systemen Phenolase + Sauerstoff und Peroxydase + Peroxyd besteht eine vollkommene Parallelität in bezug auf den Verlauf der Reaktionen und die Natur der Oxydationsprodukte. Bleibt die Oxydation eines Körpers durch eines der Systeme aus, so erweist sich auch das andere gegenüber dem Körper als völlig unwirksam. Die engen Beziehungen beider Systeme treten noch mehr zum Vorschein, wenn man folgende Tatsachen berücksichtigt. Wird die Phenolase auf 50—60° erhitzt, so büßt sie zum größten Teil ihre oxydierende Wirkung ein; fügt man aber ihr etwas Hydroperoxyd zu, so bekommt sie ihre oxydierende Eigenschaft wieder. In anderen Fällen wird die Wirkung der Phenolase durch Zusatz von Peroxydase beschleunigt.

Diese Verhältnisse gaben *A. Bach* und *R. Chodat* zu der Annahme Veranlassung, daß die Phenolase aus zwei Anteilen besteht, von denen der eine als Peroxydase, der andere als leicht oxydierbarer Körper, der den molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnimmt, fungieren. Es ist ihnen in der Tat gelungen, die Phenolase aus Pilzen durch fraktioniertes Fällen mit Alkohol in zwei Anteile zu zerlegen, die für sich allein eine ganz schwache oder gar keine oxydierende Wirkung ausübten, vereinigt aber die charakteristischen Phenolaseeigenschaften aufwiesen. Den sauerstoffaufnehmenden, für sich allein schwach oxydierend wirkenden Anteil der Phenolase nannten sie Oxygenase, während sie dem anderen Anteil, der die oxydierende Wirkung sowohl der Oxygenase wie die des Hydroperoxyds und anderer Peroxyde beschleunigt, nach dem Vorgang *Linossiers* die Bezeichnung Peroxydase beilegten. In den meisten Fällen ist die Oxygenase, als leicht oxydierbarer Körper, bei weitem unbeständiger als die Peroxydase. Dadurch erklärt sich, daß im Pflanzen- und Tierkörper mehr Peroxydase als Oxygenase aufgefunden wird. In einigen Objekten fehlt sogar die Oxygenase völlig, während die Peroxydase im Pflanzen- und Tierreich sehr weit verbreitet ist. Die fehlende Oxygenase läßt sich hier durch Hydroperoxyd oder durch ein organisches Peroxyd ersetzen. Indessen kommen auch verhältnismäßig gut haltbare Oxygenasen besonders bei Pilzen vor. Aus diesen kann man also eine für weit-

gehende Reinigung gut geeignete „volle Phenolase" (Oxygenase + Peroxydase) erhalten.

Zu der Annahme, daß zwischen der pflanzlichen und tierischen Phenolase ein wesentlicher Unterschied besteht, liegt keine Veranlassung vor.

2. Tyrosinase.

Die Tyrosinase wurde von *Bourquelot* und *Bertrand* in Pilzen (Russula, Agaricus) entdeckt und dann auch in anderen Pflanzen (Kartoffeln, Dahlia) aufgefunden. Im Tierreich ist sie ebenfalls ziemlich verbreitet. Sie wurde bei Insekten (Lepidopteren), Mollusken (Sepien), Amphibien und Warmblütern (Kaninchen) aufgefunden. Die Melanosarkome der Pferde enthalten ebenfalls Tyrosinase. Sehr wirksame Tyrosinasepräparate sind aus Pilzen (Russula delica) durch Ausfällen der Säfte mit Alkohol darstellbar. Gegen chemische Agenzien sowie gegen Hitze ist die Tyrosinase empfindlicher als die Phenolase. In einem Gemisch beider Fermente kann erstere durch vorsichtiges Erhitzen auf ca. 55° völlig zerstört werden, während letztere nur teilweise ihre Wirksamkeit einbüßt. Indessen scheinen auch widerstandsfähigere Tyrosinasen zu exystieren. *Bertrand* fand eine solche im Weizenklee.

Die Tyrosinase oxydiert unter Mitwirkung des freien Sauerstoffs, das Tyrosin

$$\underset{\displaystyle OH}{C_6H_4} . CH_2 . \underset{\displaystyle NH_2}{CH} . COOH$$

(p-Oxyphenylaminopropionsäure), das als normales Abbauprodukt der Eiweißstoffe auftritt. Unter dem Einflusse der Tyrosinase und des Sauerstoffs färbt sich die farblose Tyrosinlösung zunächst rot, dann braun, violett, tintigschwarz und es entsteht schließlich ein schwarzer unlöslicher Niederschlag (Melanin), wobei die Lösung sich wiederum völlig entfärbt. Die Braunfärbung des Brotes, die Schwarzfärbung des Kartoffelsaftes, des Insektenblutes, der Tumore der Pferde sowie die Tintebildung bei Sepien beruht auf der Wirkung der Tyrosinase.

Außer Tyrosin oxydiert die Tyrosinase noch gewisse Phenole, sie ist aber mit der Phenolase keineswegs identisch, da letztere auf Tyrosin nicht die mindeste oxydierende Wirkung ausübt. Völlig unwirksam dem Tyrosin gegenüber ist auch das der Phenolase gleichwertige System Peroxydase + Hydroperoxyd. Es liegt also hier ein Fall von spezifischer Fermentwirkung vor. Obgleich das Tyrosin eine Phenolgruppe ($HO . C_6 H_4$ —) enthält, wird es durch Phenolase nicht angegriffen. Durch die Anwesenheit der an die Phenolgruppe $HO . C_6 H_4$ — gebundenen Seitenkette — $CH_2 . CH (NH_2) COOH$ wird das Tyrosin gegen die oxydierende Wirkung der Phenolase, nicht aber gegen die der Tyrosinase geschützt. Ob die Fähigkeit der Tyrosinase, außer Tyrosin noch gewisse Phenole zu oxydieren, der Tyrosinase als solcher zukommt oder etwa anwesender Phenolase zuzuschreiben ist, bleibt vorläufig dahingestellt.

Zur Erklärung der Spezifität der Tyrosinase wurden verschiedene Hypothesen aufgestellt, keine aber erwies sich bisher bei näherer Prüfung als den Tatsachen entsprechend. Als feststehend ist zurzeit zu bezeichnen, daß Tyrosin weder durch die Vermittelung der Phenolase bzw. des Systems Peroxydase + Hydroperoxyd noch durch die der bekannten chemischen Oxydationsmittel in das schwarze Produkt umgewandelt werden kann, das bei der Einwirkung der Tyrosinase auf Tyrosin entsteht. Die Tyrosinasewirkung ist wohl als eine Oxydationsreaktion aufzufassen, da sie unter Sauerstoffabsorption verläuft und bei Sauerstoffabschluß ausbleibt, sie läßt sich aber bisher auf keinen der bekannten Vorgänge mit Sicherheit zurückführen. Zu vermuten ist nur, daß auch hier wie bei anderen langsamen Verbrennungen intermediäre Bildung von Peroxyden stattfindet.

Von verschiedenen Forschern *(Gessard, Bach, v. Fürth)* wurde die Beobachtung gemacht, daß in gewissen Fällen die Wirkung der Tyrosinase durch Hydroperoxyd stark beschleunigt wird. Die Annahme lag nahe, daß die Tyrosinase, ähnlich der Phenolase, aus einem System Oxygenase bzw. Peroxyd + Peroxydase besteht, wobei der Unterschied zwischen Phenolase und Tyrosinase auf der Spezifität der betreffenden Peroxydasen beruhe. Bei näherer Untersuchung wurde aber festgestellt, daß die Beschleunigung der Tyrosinasewirkung durch Hydroperoxyd nicht auf eine Erhöhung der oxydierenden Wirkung der Tyrosinase, sondern auf eine Zerstörung von hemmenden Stoffen zurückzuführen ist. Auf normale, hinreichend gereinigte Tyrosinase übt Hydroperoxyd in geringerer Konzentration keinen Einfluß, in größerer sogar einen hemmenden Einfluß aus *(Bach)*.

Säuren und Alkalien wirken auf Tyrosinase hemmend. Von großem Interesse für die Theorie der Tyrosinasewirkung sowie für die Theorie der Oxydasewirkung überhaupt ist die von *Gessard* gemachte Beobachtung, daß die Umwandlung des bei der Oxydation des Tyrosins durch Tyrosinase primär entstehenden roten Körpers in das schwarze melaninartige Produkt durch die Anwesenheit von Metallsalzen außerordentlich beschleunigt wird. An dem Zustandekommen der eigentlichen Tyrosinasewirkung, d. h. an der Oxydation des Tyrosins zum roten Körper, sind weder Mangan- noch Eisenverbindungen beteiligt, da es *Bach* jüngst gelang, völlig mangan- und eisenfreie Tyrosinase darzustellen (siehe weiter unten VI, 2).

3. Purinoxydasen.

Als Purinkörper bezeichnet man stickstoffhaltige Verbindungen, die bei der Umwandlung der Nukleine im Organismus entstehen. Der Abbau der Nukleine geht teilweise unter dem Einflusse hydrolytischer, teilweise unter dem Einflusse oxydierender Fermente vor sich und kann bis zur Harnsäure und zum Allantoin verfolgt werden. Die Oxydasen kommen erst bei den niederen Abbauprodukten zur Wirkung. Die unter dem Einfluß des Pepsins bzw. Trypsins von dem Nuklein abgespaltene Nukleinsäure wird hydrolytisch in Cytosin, Thymin, Adenin und Guanin verwandelt. Wichtig

für uns sind hier die letzten zwei Basen. Das Adenin wird durch die Vermittlung der Adenase unter Wasseraufnahme in Hypoxanthin, das Guanin durch die Vermittlung der Guanase in Xanthin übergeführt. Bei dem Hypoxanthin beginnt der oxydative Abbau. Unter dem Einflusse einer Oxydase — der Xanthoxydase — wird Hypoxanthin unter Sauerstoffaufnahme in Xanthin und letztere in Harnsäure umgewandelt. Die Harnsäure wird weiter unter dem Einfluß einer anderen Oxydase — der Urikase — zu Allantoin unter Kohlensäureabspaltung oxydiert. Es liegt also hier ein Fall von kombinierter Wirkung hydrolytischer und oxydierender Fermente vor, durch die ein höchst komplizierter Zellenbestandteil, das Nuklein, stufenweise zu einen verhältnismäßig einfachen, dem Allantoin, abgebaut wird. Diese stufenweise Umwandlung gestattet einen sehr interessanten Einblick in das Wesen der in lebenden Organismen sich abspielenden Abbauprozesse.

Die Purinoxydasen wurden bisher nur im Tierkörper aufgefunden.

a) Xanthoxydase.

Die Umwandlung der Nukleoproteide in Harnsäure durch tierische Organe wurde zuerst von *Horbaczewski* und dann von *Spitzer* beobachtet. der Verlauf dieser Umwandlung wurde aber in den letzten Jahren von *Schittenhelm*, *Jones*, *Burian* und anderen aufgeklärt. Durch Ausfällen eines Milzextraktes mit Ammonsulfat erhielt *Schittenhelm* ein wasserlösliches Präparat, durch welches Guanin bei Luftabschluß quantitativ in Xanthin, in Gegenwart von Luft in Harnsäure übergeführt werden konnte. Unter gleichen Bedingungen wird Adenin zuerst in Hypoxanthin und letzteres in Xanthin verwandelt. Das oxydierende Agens wurde von *Burian* näher untersucht und mit dem Namen Xanthinoxydase, kürzer Xanthoxydase, belegt. Er bestätigte *Schittenhelms* Befund, betreffend die oxydative Umwandlung des Hypoxanthins in Xanthin und dieses in Harnsäure und stellte fest, daß die durch die Wirkung der Xanthoxydase aus Xanthin entstehende Harnsäure durch ein anderes, im Organextrakt enthaltenes oxydierendes Ferment weiter zerstört wird. Aus dem Verlauf der Harnsäurebildung und der Harnsäurezerstörung in den Organextrakten konnte geschlossen werden, daß die Xanthoxydase auf Harnsäure ohne Einwirkung ist und daß daher die oxydative Zerstörung der Harnsäure einer besonderen Oxydase zuzuschreiben ist.

Die Xanthoxydase kommt in den meisten tierischen Organen vor, hauptsächlich in der Milz und in der Leber. In der Niere und der Thymus scheint sie zu fehlen. Durch Ausfällen der Organextrakte mit Ammonsulfat kann sie in festem Zustand erhalten werden.

b) Urikase.

Durch die Xanthoxydase wird Hypoxanthin zu Xanthin und dieses zu Harnsäure oxydiert. Der Abbau der Harnsäure zum Allantoin wird weiter

durch eine mit der Xanthoxydase nicht identische Oxydase bewirkt. Von *Battelli* und *Stern* ist diese Oxydase mit dem Namen Urikase belegt worden. Wie aus folgenden Formeln ersichtlich wird, entspricht hier der Verschiedenheit beider Oxydasen die Verschiedenheit der Atomgruppen, die der Oxydation unterliegen:

```
                                          NH—CO
  NH—CO                                   |    |
  |    |                                  CO   C—NH
  CH   C—NH           ——→                 |    ||    >CH
  |    ||   >CH                           NH—C——N
  N—   C—N

  Hypoxanthin                             Xanthin

  NH—CO                                   NH—CO   NH2
       |                                  |    |   |
——→  CO   C—NH        ——→                 CO   |   CO
          ||   >CO                        |    |   |
  NH—C—NH                                 NH—CH—NH
  Harnsäure                               Allantoin.
```

Sowohl bei der Umwandlung des Hypoxanthins in Xanthin, wie bei der des Xanthins in Harnsäure wird je eine —N=CH-Gruppe in eine —NH—CO-Gruppe übergeführt. Bei dem Übergang des Xanthins in Harnsäure wird dagegen ein Kohlenstoffatom oxydiert und als Kohlensäure abgeschieden.

Die Urikase befindet sich in verschiedenen Organen, vor allem aber in der Leber und der Niere beim Rinde und beim Pferde. Beim Menschen und der Ente fehlt sie nach *Battelli* und *Stern* völlig. Auch wird nach *Wiechowski* beim Menschen kein Allantoin gebildet. Es scheint demnach, daß die Oxydation der Harnsäure zu Allantoin unter Kohlensäureabspaltung nicht der einzige Weg ist, auf dem der Abbau der Harnsäure erfolgt.

Die Urikase kann durch Fällen der Organbreie mit Alkohol oder der Organextrakte mit Uranylacetat in alkoholischer Lösung in festem Zustand erhalten werden. Auch durch rasches Eintrocknen der Organbreie bei niederer Temperatur und Extrahieren des gepulverten Materials mit organischen Lösungsmitteln lassen sich wirksame Präparate darstellen. Die Urikase ist ziemlich beständig. Mehrere Tage nach dem Tode nimmt ihre Wirksamkeit nicht merkbar ab. In einigen Fällen scheint sie sogar zuzunehmen. Interessant ist eine Beobachtung von *Croftan*, nach der die Urikase aus einem Nucleoproteid und einer Albumose, die getrennt auf Harnsäure ohne Einwirkung sind, besteht. Es liegt hier vielleicht eine Analogie mit dem für die Phenolase charakteristischen System Oxygenase + Peroxydase vor.

4. Alkoholase.

Das Sauerwerden von alkoholhaltigen Flüssigkeiten beim Stehenlassen an der Luft ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Daß bei der Säurebildung

eine Sauerstoffabsorption stattfindet, wurde von *Rozier* bereits am Ende des 18. Jahrhunderts festgestellt. Der Zusammenhang zwischen der Essigbildung aus Alkohol und der Anwesenheit von Bakterien wurde von *Pasteur* und seinen Anhängern mit unbestreitbarer Sicherheit nachgewiesen. Bemerkenswert ist aber, daß *Pasteur* hier seine streng vitalistischen Anschauungen über des Wesen der Gärungsprozesse gewissermaßen milderte. Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure durch Platinmohr und andere Katalysatoren bewirkt werden kann, nahm er an, daß bei der Essiggärung die lebende Zelle katalytisch die Oxydation des Alkohols hervorbringt. Es ist *E. Buchners* großes Verdienst, den Nachweis erbracht zu haben, daß bei der Essiggärung wie bei der Alkoholgärung des Zuckers der Fermentprozeß vom Lebensprozeß losgelöst werden kann. Durch Behandeln mit Aceton werden die Essigbakterien wie die Hefe getötet, ohne daß sie dabei ihre Fähigkeit, die Oxydation des Alkohols durch den Luftsauerstoff zu bewirken, einbüßen. Die in dieser Weise behandelten Essigbakterien enthalten also in unverändertem Zustand das katalytische oxydierende Agens der Essiggärung, das *Buchner* mit dem Namen Alkoholoxydase belegte.

Im Gegensatz zu der Hefezymase geht die Alkoholoxydase in den Preßsaft der Essigbakterien nicht über, sei es, daß sie bei der Herstellung des Preßsaftes zugrunde geht, oder als unlöslich im Preßrückstand bleibt.

Die Alkoholoxydase der Essigbakterien enthält kein Mangan, wohl aber Eisen. Sie ist gegen Säuren ziemlich empfindlich und oxydiert 4%igen Alkohol am besten in Anwesenheit von Calciumcarbonat. Außer Äthylalkohol oxydiert sie auch andere Alkohole (Propylalkohol).

Als sehr wichtig ist der jüngst von *Battelli* und *Stern* gemachte Befund zu bezeichnen, daß auch tierische Gewebe eine Alkoholoxydase enthalten. Am reichsten an Alkoholoxydase ist die Leber des Pferdes. 100 *g* Pferdeleber oxydieren in einer Stunde bei 40° 0·15—0·20 *g* Alkohol. Andere Gewebe enthalten geringe Mengen oder gar keine Alkoholoxydase. In der Menschenleber (24 Stunden nach dem Tode) scheint die Alkoholoxydase zu fehlen.

Die tierische Alkoholoxydase wird dem Organbrei durch Wasser zum größten Teil entzogen. Durch Behandeln des Leberbreies mit dem zweifachen Volum Aceton wird ein Pulver erhalten, das die Alkoholase im festen Zustand enthält. Die oxydierende Wirkung dieses Pulvers auf Alkohol nimmt aber rasch ab. Durch Erhitzen zum Sieden wird die Alkoholase zerstört.

Die tierische Alkoholase oxydiert nicht nur Äthylalkohol, sondern auch Methyl-, Propyl- und Isobutylalkohol. Der Äthylalkohol wird aber am schnellsten oxydiert. Benzylalkohol wird sehr langsam angegriffen.

Bei der Oxydation des Äthylalkohols durch Alkoholase entsteht neben Essigsäure auch Acetaldehyd. Je nach den Versuchsbedingungen sind die Mengen des entstehenden Aldehyds mehr oder weniger groß. Am größten ist sie, wenn man die Alkoholoxydase auf Alkohol in 0·1%iger Alkalilösung einwirken läßt. Bringt man andrerseits eine sehr verdünnte Lösung von

Acetaldehyd mit Alkoholoxydase zusammen, so beobachtet man eine Sauerstoffabsorption. Der Aldehyd wird dabei in Essigsäure oxydiert. Daraus ergibt sich, daß die Oxydation des Alkohols, wie die der Purinkörper, ein stufenweiser Prozeß ist. Zunächst wird der Alkohol zu Acetaldehyd und dann dieser zu Essigsäure oxydiert:

$$\underset{\text{Alkohol}}{CH_3.CH_2.OH} + O = \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.CHO} + H_2O$$

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.CHO} + O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.COOH}$$

Wie es von *Battelli* und *Stern* hervorgehoben wird, ist hier nicht ausgeschlossen, daß der oxydative Abbau des Alkohols nicht durch eine, sondern durch zwei Oxydasen bewirkt wird. Zieht man in Betracht, daß im ersteren Falle 2 Wasserstoffatome unter Wasserbildung wegoxydiert werden, während im letzteren ein Sauerstoffatom an ein Kohlenstoffatom addiert wird, so erscheint die Beteiligung von zwei Oxydasen an dem Abbau des Alkohols als ziemlich plausibel. Übrigens ist das Vorkommen einer Aldehydase im Tierkörper, die Salicylaldehyd zu Salicylsäure oxydiert, längst bekannt. Ob sie aber mit der hier in Betracht kommenden Oxydase, die Acetaldehyd der Essigsäure oxydiert, identisch ist, bleibt dahingestellt.

5. Aldehydase.

Von *Schmiedeberg* (1876) wurde zuerst die Beobachtung gemacht, daß überlebende Organe die Fähigkeit besitzen, Salicylaldehyd zu Salicylsäure und Benzylalkohol zu Benzoesäure zu oxydieren. Zahlreiche Forscher beschäftigten sich seitdem mit dem hier in Betracht kommenden oxydierenden Agens; über die Natur des letzteren ist man aber noch nicht im klaren.

Die Aldehydase oder Salicylase wurde in verschiedenen Organen des Tierkörpers aufgefunden. Am reichsten sind an Aldehydase die Leber, die Milz und die Lunge. Aus der Leber wurde sie durch fraktioniertes Fällen mit Ammonsulfat und Reinigen mit verdünntem Alkohol und Uranylacetat dargestellt. Die Menge des Salicylaldehyds, das durch die Organbreie oxydiert wird, ist äußerst gering. Das Temperaturoptimum für die Wirkung der Oxydase liegt bei 60°. Durch Kochhitze wird das Ferment zerstört. Die üblichen Fermentgifte (Blausäure, Hydroxylamin) wirken auch auf die Salicylase schädigend. Außer Salicylaldehyd scheint die Aldehydase auch Formaldehyd zu oxydieren. Bemerkenswert ist, daß der freie Sauerstoff auf die Wirkung der Aldehydase einen hemmenden Einfluß ausübt, was mit dem allgemeinen Verhalten der Oxydasen nicht gut vereinbar ist. Einige Forscher *(Abelous, Dony-Hénault)* nehmen an, daß der für die Oxydation des Salicylaldehyds erforderliche Sauerstoff von einer leicht unter Sauerstoffabgabe zerfallenden, in den Organen enthaltenen Sauerstoffverbindung entstamme. Falls diese Annahme überhaupt zutrifft, kann die hier in Betracht kommende sauerstoffreiche Verbindung nur als ein Peroxyd aufgefaßt werden.

Das Vorkommen der Aldehydase im Pflanzenreich ist mit Sicherheit noch nicht festgestellt worden.

6. Oxydasen unbestimmter Natur.

Außer den im obigen besprochenen Oxydasen wurden im Pflanzenreich einige andere Oxydationsfermente aufgefunden, deren Natur aber noch nicht näher festgestellt worden ist.

Das sogenannte „Brechen“ oder „Umschlagen“ der Weine (la „casse“ du vin) ist von *Gouirand, Cazeneuve* und anderen auf die Wirkung einer Oxydase, der Önoxydase, zurückgeführt worden. Das „Brechen“, d. h. das Ausfällen der Weinfarbstoffe, findet nur in Anwesenheit von Sauerstoff statt. Durch Erhitzen der Weine wird die Entfärbung verhindert, nicht aber durch Filtrieren durch eine Chamberlandkerze. Die Oxydase kann aus den Weinen durch Ausfällen mit starkem Alkohol dargestellt werden. Sie soll nicht nur Phenole usw., wie die Phenolase, sondern auch Alkohol, Ester, ätherische Öle usw. unter Kohlensäureentwicklung oxydieren. Diese Oxydase soll auch eine Rolle beim Reifen der Weine spielen. Allem Anschein nach hat man es hier mit einem Gemisch verschiedener Oxydasen zu tun.

Dubois hat das Leuchten von Pflanzen und Tieren einer Oxydase, die er mit dem Namen Luciferase belegt hat, zugeschrieben.

Auch der bekannten elektiven Oxydation der Weinsäuren durch Schimmelpilze liegt die Wirkung einer Oxydase zugrunde. Durch Behandeln von Schimmelpilzen mit Aceton nach dem *Buchner*schen Verfahren erhielt *Herzog* Dauerpräparate, durch die der Hauptsache nach die rechtsdrehende Weinsäure unter Sauerstoffabsorption und Kohlensäureausscheidung zerstört wird. Die linksdrehende Weinsäure wird bei weitem langsamer angegriffen.

IV. Die Peroxydasen.

1. Die der Phenolase entsprechende Peroxydase.

Das Vorkommen im tierischen und pflanzlichen Organismus von katalytischen Agenzien, durch die die oxydierende Wirkung des Hydroperoxyds und anderer bei der Luftoxydation von organischen Materien entstehender Peroxyde beschleunigt wird, ist von *Schönbein* bereits vor mehr als 50 Jahren festgestellt worden. Er betonte schon damals „die Gleichheit des Einflusses, welchen Blutkörperchen und Eisenoxydulsalze auf die chemische Tätigkeit des gebundenen Sauerstoffs ausüben“. Der hier in Betracht kommende gebundene Sauerstoff ist nicht nur der lose gebundene Sauerstoff des Hydroperoxyds, sondern auch der „tätige, mit einer organischen Materie vergesellschaftete Sauerstoff“, den wir jetzt als Peroxydsauerstoff organischer Peroxyde bezeichnen.

Der beschleunigende Einfluß der in tierischen und pflanzlichen Objekten enthaltenen Agenzien wurde von *Schönbein* bei verschiedenen Oxy-

dationsreaktionen — Bläuung der Guajaktinktur, Jodausscheidung aus Jodkalium, Entfärbung des Indigoblau usw. — beobachtet. Wie die allermeisten von diesem genialen Forscher gemachten Beobachtungen, sind auch diese richtig. Seine Interpretation dieser Beobachtungen erwies sich aber als unzutreffend. *Schönbein* setzte nämlich voraus, daß die Beschleunigung der oxydierenden Wirkung des Hydroperoxyds und die Zersetzung desselben unter Entwicklung von freiem Sauerstoff durch dieselben Agenzien, die er mit den Fermenten überhaupt zusammenwürfelte, bewirkt seien. Er spricht von der „Regel, gemäß welcher Substanzen, die nach Art des Platins Wasserstoffsuperoxyd zerlegen, auch die wasserstoffsuperoxydhaltige Guajaktinktur bläuen". Diese unzutreffende Interpretation bewährte sich bis in den letzten Jahren und gab zu manchen Spekulationen und Kufusionen Veranlassung. Erst 1901 stellte *Löw*, der Vorläufer in *Jacobson* und *Lépinois* hatte, in einer umfangreichen, schönen Arbeit fest, daß die Fähigkeit, Hydroperoxyd unter Entwicklung von inertem Sauerstoff zu zerlegen, einem besonderen Ferment, der Katalase, zukommt. Damit ist auch die chemische Individualität des Agens, das die oxydierende Wirkung des Hydroperoxyds in ähnlicher Weise wie Ferrosulfat beschleunigt, zum Vorschein gebracht worden. Dieses Agens nennen wir jetzt Peroxydase.

Wie oben erwähnt, fehlt die der Phenolase entsprechende Peroxydase nie in lebenden Organismen. Sie tritt häufig mit einer Oxygenase vergesellschaftet auf und deckt sich dann mit der Phenolase, sie kommt aber auch vereinzelt vor.

Gegen physikalische und chemische Agenzien ist die Peroxydase bei weitem beständiger als der sauerstoffaufnehmende Anteil der Phenolase, die Oxygenase. Man kann daher eine teilweise Trennung beider Bestandteile bewirken, indem man die Phenolase vorsichtig auf 50—60° erhitzt oder mit Fluornatrium vergiftet. Die Oxygenase geht dabei zugrunde, während die Peroxydase geschwächt wird.

Auch durch fraktioniertes Fällen mit Alkohol läßt sich die Peroxydase von der Oxygenase teilweise befreien, indem letztere in Alkohol weniger löslich ist als erstere. Zur Darstellung völlig oxygenasefreier Peroxydase schlugen *Bach* und *Chodat* einen anderen Weg ein. Sie suchten nach Pflanzenmaterialien, bei denen die Oxygenase fehlt, und fanden solche in Meerrettigwurzeln, Kürbisfrüchten usw. Durch längeres Mazerieren von fein zerkleinerten Meerrettigwurzeln in 80%igem Alkohol, nachträgliches Extrahieren des Materials mit 40%igem Alkohol und Fällen der alkoholischen Extrakte mit absolutem Alkohol erhielten sie die Peroxydase in physiologisch reinem Zustande, d. h. frei, nicht nur von Oxygenase, sondern auch von anderen Fermenten.

Gegenüber den Reagenzien, die zur Charakterisierung der Phenolase benutzt werden, ist die gereinigte Peroxydase in Abwesenheit von Peroxyden völlig unwirksam. Alle Angaben, betreffend die eigene oxydierende Wirkung der Peroxydase, beruhen auf einer unvollständigen Kenntnis der richtigen Verhältnisse. Die Phenolasereagenzien — Guajaktinktur, Hydro-

chinon, Pyrogallol, Guajakol, Paraphenylendiamin usw. — gehören ausnahmslos zu den oxydierbaren Stoffen, die den molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnehmen. Werden zum Nachweis der Peroxydase nicht frisch dargestellte, sondern teilweise oxydierte und daher bereits peroxydhaltige Reagenzien angewandt, so wird das vorhandene Peroxyd durch die Peroxydase zur Oxydation des Reagens befähigt, wobei die Wirkung der Phenolase durch die des Systems Peroxydase + Peroxyd vorgetäuscht wird. Auf richtig bereitete Reagenzien übt Peroxydase nicht die mindeste Einwirkung aus, so lange in diesen kein Peroxyd nachweisbar ist. Diese Tatsache, auf die in der neuesten Zeit *Linossier*, *Bach* und andere hinwiesen, wurde bereits von *Schönbein* festgestellt. Er wies nämlich nach, daß Guajaktinktur, Pyrogallol usw. bei Berührung mit dem Luftsauerstoff Peroxyde bilden.

Schönbein betonte ebenfalls, daß das jetzt als Peroxydase bezeichnete Agens nicht nur die oxydierende Wirkung des Hydroperoxyds, sondern auch die der Oxydationsprodukte, die bei der langsamen Verbrennung von Äther, Kohlenwasserstoffes usw. entstehen, und in denen „tätiger, mit einer organischen Materie vergesellschafteter Sauerstoff" vorhanden ist. Daß diese Oxydationsprodukte nicht stofflich verschiedene, aktive Sauerstoffmodifikationen (Ozon und Antozon), wie es *Schönbein* annahm, sondern zwei miteinander verbundene Sauerstoffatome enthalten, von denen eines leicht abspaltbar ist, ändert nichts an der Richtigkeit dieser Beobachtung.

Angenommen, daß die in der Phenolase enthaltene Oxygenase molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung addiert, dürfte die Wirkung der dabei entstehenden Peroxyde durch die Peroxydase merklich beschleunigt werden. Diese Voraussetzung hat sich als richtig erwiesen. *Bach* und *Chodat* fanden eine derartige Beschleunigung bei der Oxydation des Pyrogallols durch Oxygenasepräparate, die sie aus Phenolase durch fraktioniertes Fällen mit Alkohol dargestellt hatten.

Hinreichend gereinigte Peroxydase enthält weder Mangan noch Eisen. Der Aschegehalt der reineren Präparate konnte durch Dialyse auf ca. 1% herabgesetzt werden. Die Asche enthält Phosphor, Calcium, Magnesium und Kalium.

Säuren, Alkalien und „Giften" gegenüber ist die Peroxydase ziemlich unempfindlich. Über ihr Verhalten gegen Hitze stimmen die Angaben nicht gut überein. Fest steht, daß sie durch Kochhitze zerstört wird. Nach einmaligem Aufkochen wird sie, wie die Phenolase, in wenigen Stunden regeneriert. Ein zweites Erhitzen zum Sieden zerstört sie unwiederkehrlich.

Die Peroxydase wird im Prozeß der Beschleunigung der oxydierenden Wirkung des Hydroperoxyds völlig verbraucht. Die Verhältnisse, in denen Peroxydase und Hydroperoxyd zur Wirkung kommen, lassen sich quantitativ feststellen (siehe weiter unten VI, 1). Die besten Peroxydasepräparate reagierten nur mit 27 Gewichtsteilen Hydroperoxyd.

Die Existenz einer der Phenolase entsprechenden Peroxydase im Tierkörper wurde von mehreren Forschern in Abrede gestellt, und zwar aus

dem Grunde, daß das Hämoglobin und seine Abbauprodukte die oxydierende Wirkung des Hydroperoxyds in ähnlicher Weise, wie die pflanzliche Peroxydase und Ferrosalze, beschleunigen. Es gelang aber *v. Fürth* und *v. Czyhlarz*, ein differentielles Reagens auf Hämoglobin und Peroxydase aufzufinden. Während die oxydierende Wirkung des Hydroperoxyds auf Guajaktinktur sowohl durch Hämoglobin wie durch Peroxydase beschleunigt wird, erfährt seine oxydierende Wirkung auf Jodkalium (Entbindung von Jod) wohl durch Peroxydase, nicht aber durch Hämoglobin, eine Beschleunigung. Auch in der Kinetik der Reaktion (siehe weiter unten VI. 1) besteht ein erheblicher Unterschied zwischen Hämoglobin und Peroxydase. Das Vorkommen einer der Phenolase entsprechenden Peroxydase im Tierkörper unterliegt also keinem Zweifel mehr.

Von den praktischen Anwendungen der Peroxydasereaktion soll hier die Guajakprobe auf gekochte Milch erwähnt werden. Frisch bereitete Guajaktinktur wird durch Hydroperoxyd nicht merklich gefärbt. Fügt man aber der peroxydhaltigen Tinktur etwas ungekochte Milch zu, so färbt sich das Gemisch sofort tiefblau. Bei gekochter Milch bleibt die Reaktion wegen der Zerstörung der Peroxydase durch Kochhitze aus. Anstatt Hydroperoxyd wandte man früher altes, „ozonisiertes" Terpentinöl an. Wir wissen jetzt, daß altes, der Wirkung der Luft ausgesetztes Terpentinöl Peroxyde enthält, deren Wirkung in ähnlicher Weise, wie die des Hydroperoxyds, durch Peroxydase beschleunigt wird.

Von großem Interesse in physiologischer Hinsicht ist die gegenseitige Beeinflussung der Peroxydase und der Katalase, die nebeneinander im Pflanzen- und Tierkörper vorkommen. Die Peroxydase beschleunigt die oxydierende Wirkung des Hydroperoxyds, während die Katalase sie völlig aufhebt, indem sie aus je zwei Molekülen Hydroperoxyd ein Molekül Sauerstoff frei macht:

$$2\, H_2O_2 = 2\, H_2O + O_2.$$

Der aktive Sauerstoff des Hydroperoxyds wird also durch die Katalase in inerten, molekularen Sauerstoff verwandelt. Demnach dürfte dieses Ferment die Verwertung des Hydroperoxyds durch Peroxydase für Oxydationszwecke verhindern. Dies ist aber nicht der Fall. Wird zum Beispiel Guajaktinktur der Reihe nach mit Hydroperoxyd, Katalase und dann mit Peroxydase versetzt, so erfolgt Sauerstoffentwicklung und das Gemisch bleibt farblos. Das Hydroperoxyd wird also hier durch die Katalase zersetzt, ehe die Peroxydase zur Wirkung kommt. Fügt man aber der Guajaktinktur zunächst Katalase und Peroxydase und dann Hydroperoxyd zu, so wird zwar Sauerstoff entwickelt, das Gemisch färbt sich aber blau, auch wenn Katalase in großem Überschuß vorhanden ist. Mit gleichem Erfolg kann man den Versuch mit Hydrochinon, Pyrogallol, Jodkalium usw. ausführen. Daß die Oxydation im ersteren Falle ausbleibt und in letzterem dagegen sich vollzieht, könnte man dadurch erklären, daß die Katalase unter dem vereinigten Einfluß des Hydroperoxyds und der Peroxydase außer Tätigkeit gesetzt wird. Aber auch diese Voraussetzung trifft nicht zu. Versuche

zeigen, daß die Anwesenheit von Peroxydase auf die Fähigkeit der Katalase. Hydroperoxyd unter Entwicklung von inertem Sauerstoff zu zerlegen, keinen Einfluß ausübt. Die Frage der antagonistischen gleichzeitigen Einwirkung der Peroxydase und der Katalase auf Hydroperoxyd erhält also erfahrungsgemäß folgende Lösung:

In Anwesenheit eines durch das System Peroxydase+Hydroperoxyd oxydierbaren Substrates wird ein Teil des Hydroperoxyds durch die Peroxydase für Oxydationszwecke in Anspruch genommen, während der andere Teil durch die Katalase unter Entwicklung von inertem Sauerstoff zerstört wird. Ist kein oxydierbares Substrat dagegen, so wird sämtliches Hydroperoxyd trotz der Anwesenheit von Peroxydase durch die Katalase zerlegt. Natürlich müssen die Mengenverhältnisse beider Fermente bei der Verteilung des Hydroperoxyds eine wichtige Rolle spielen. Leider ist bisher noch keine zuverlässige Methode zur Messung der Verteilung aufgefunden worden.

2. Andere Peroxydasen.

Die der Phenolase entsprechende Peroxydase kommt im Pflanzen- und Tierreich für sich allein, d. h. unbegleitet von der Oxygenase, vor und kann in Gegenwart von Peroxyden bzw. von Substanzen, die an der Luft Peroxyde bilden, dieselben Oxydationsreaktionen wie die Phenolase bewirken. Daß die Phenolase aus einem System Peroxydase + Oxygenase besteht, ist also kaum zu bezweifeln. Ob aber auch die anderen Oxydasen als ein System Peroxydase + Oxygenase zur Wirkung kommen, ist noch nicht untersucht worden. Aus der Tatsache, daß unter Umständen die Wirkung der Tyrosinase durch Zusatz von Hydroperoxyd beträchtlich beschleunigt wird, glaubte *Bach* den Schluß ziehen zu können, daß dieses Ferment, wie die Phenolase, aus einer Peroxydase und einer durch Hydroperoxyd ersetzbaren Oxygenase besteht. Er erkannte aber bei näherer Untersuchung der Verhältnisse, daß die Beschleunigung hier auf der Zerstörung von Substanzen, durch die die Tyrosinasewirkung gehemmt wird, beruht. Zu der Annahme der Existenz einer der Tyrosinase entsprechenden Peroxydase liegt also noch keine Veranlassung vor.

Daß die der Phenolase entsprechende Peroxydase nicht die einzige ist, die in den lebenden Organismen vorkommen, wurde von *Battelli* und *Stern* mit voller Sicherheit festgestellt. Sie fanden nämlich im Tierkörper eine Peroxydase, die die Oxydation der Ameisensäure durch Hydroperoxyd zu Kohlensäure und Wasser bewirkt.

Diese Peroxydase ist fast in allen Organen enthalten. In bezug auf ihren Peroxydasegehalt ordnen sich letztere in folgende Reihe: Leber, Niere, Milz, Lunge, Pankreas, Lymphdrüse, Thymus, Nebenniere, Schilddrüse. Die Peroxydase ist aus den Organextrakten mit Alkohol fällbar. Ihre Wirkung läßt sich durch Bestimmung der bei der Oxydation der Ameisensäure in Gegenwart von Hydroperoxyd entstehenden Kohlensäure messend

verfolgen. Die Peroxydase ist auch in schwach saurem Medium wirksam. Die Wirkung nimmt mit steigender Temperatur bis auf 38—40° zu, oberhalb dieser Temperatur findet eine langsame Abnahme statt, bei 65° ist die Wirkung kaum bemerkbar.

Die Peroxydase bewirkt die Oxydation der Ameisensäure nicht nur durch Hydroperoxyd, sondern auch durch organische Peroxyde (Äthylhydroperoxyd $C_2H_5 . O . OH$). Sie ist von der der Phenolase entsprechenden Peroxydase völlig verschieden, da letztere auf Ameisensäure in Gegenwart von Hydroperoxyd keine Einwirkung ausübt.

Im lebenden Körper existiert wahrscheinlich eine „volle" Oxydase (Peroxydase + Oxygenase), durch die Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser oxydiert wird, da bekanntlich diese Säure (in Form ihrer Salze) im Organismus zerstört wird. Nach dem Tode aber geht wahrscheinlich die unbeständige Oxygenase zugrunde, während die beständigere Peroxydase bestehen bleibt.

Wie oben erwähnt, besteht nach *Croftan* die Urikase aus zwei Bestandteilen, die getrennt auf Harnsäure ohne Einwirkung sind, vereinigt aber diese verhältnismäßig oxydieren. Ob auch hier ein System Peroxydase + Oxygenase vorliegt, muß durch weitere Versuche festgestellt werden.

V. Die Katalase.

Zu den Fermenten, die an den in der lebenden Zelle sich abspielenden Oxydationsprozessen direkt beteiligt sind, gehört unzweifelhaft die Katalase, obgleich sie unter keinen Umständen oxydierend wirkt. Daß lebendem Gewebe die Fähigkeit zukommt, H_2O_2 unter Sauerstoffentwicklung zu zerlegen, ist zuerst von *Thénard*, dem Entdecker des Hydroperoxyds, beobachtet worden. Derselbe stellte ebenfalls die ähnliche Zerlegung des Hydroperoxyds durch Edelmetalle, Mangandioxyd, Bleioxyd usw. fest. *Schönbein* unterzog die katalytische Zerlegung des Hydroperoxyds durch tierische und pflanzliche Objekte einer eingehenden Untersuchung. Die Tatsache aber, daß Platin die oxydierende Wirkung des Hydroperoxyds beschleunigt (Bläuung der Guajaktinktur) und zugleich dasselbe unter Sauerstoffentwicklung zerlegt, führte ihn zu der irrigen Interpretation, daß die beiden Reaktionen miteinander eng verknüpft seien und durch dieselben „katalytisch wirksamen organischen Materien" herbeigeführt werden.

Wie schon oben erwähnt, ist erst in der neuesten Zeit von *Löw* der Nachweis geführt worden, daß die Fähigkeit, Hydroperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zu zerlegen, einem besonderen Ferment, der Katalase, zukommt.

Die Katalase ist im Pflanzen- und Tierreich überall verbreitet. Sie fehlt in keinem lebenden Gewebe, sie ist aber in den Organen ungleichmäßig verteilt. In bezug auf den Katalasegehalt wurden von verschiedenen Forschern verschiedene Reihenfolgen angegeben. Nach *Battelli* und *Stern*, die zuerst den Katalasegehalt der tierischen Organe unter Einhaltung der

erforderlichen Kautele näher untersuchten, ist die Leber das katalasereichste Organ.

Die Katalase kann aus pflanzlichen und tierischen Extrakten durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat oder durch Ausfällen mit Alkohol oder Aceton in festem Zustande erhalten und durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol gereinigt werden. Nach *Löw* existieren zwei Katalasearten, eine unlösliche und eine lösliche. Ihrem Verhalten nach ist letztere als eine Albumose anzusehen. Die Katalase ist stets von stark reduzierenden Substanzen begleitet, die durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol oder durch Dialyse zum größten Teil entfernt werden können. Die gereinigte Katalase wirkt in Anwesenheit von Hydroperoxyd nicht im mindesten oxydierend. Alle Angaben betreffend die oxydierende Wirkung der Katalase beruhen auf mangelhaftem Experimentieren.

Die Untersuchung der Katalasewirkung geschieht in der Weise, daß bestimmte Mengen Katalase und Hydroperoxyd in wässeriger Lösung zusammengebracht werden und der dabei entweichende Sauerstoff aufgefangen und gemessen wird. Geringe Mengen Katalase können verhältnismäßig große Mengen Hydroperoxyds zersetzen, die Wirksamkeit der Katalase ist aber nicht unbegrenzt, da sie je nach den Konzentrationsverhältnissen mehr oder weniger schnell „erschöpft" wird. Bei größerem Hydroperoxydüberschuß geht die Katalase zugrunde, ehe das vorhandene Hydroperoxyd völlig zersetzt wird.

Die Wirkung der Katalase beginnt schon bei 0°. Sie steigt mit der Temperatur bis auf ca. 40° und nimmt dann bei weiterer Temperaturerhöhung stets ab. Durch Kochhitze wird die Katalase zerstört. Der schädigende Einfluß des Hydroperoxyds auf die Katalase nimmt ebenfalls mit dem Ansteigen der Temperatur zu.

Die Katalase ist gegen Säuren sehr empfindlich. Schwache Alkalien befördern die Zerlegung des Hydroperoxyds durch Katalase, stärkere wirken hindernd. Kaliumcyanid, Schwefelwasserstoff, Jod, Quecksilberchlorid sind starke Katalasegifte.

Während die Katalase Hydroperoxyd rasch zersetzt, ist sie auf organische Peroxyde, z. B. auf Äthylhydroperoxyd, $C_2H_5.O.O.H$, wie es von *Bach* und *Chodat* festgestellt und von *Battelli* und *Stern* bestätigt worden ist, ohne jede Einwirkung. Zwischen der Katalase und der Peroxydase kann also eine Verteilung des Hydroperoxyds, nicht aber des aus der Oxygenase entstehenden Peroxyds stattfinden. Mit anderen Worten, die Katalase kann auf die Wirkung der Phenolase nicht den mindesten hemmenden Einfluß ausüben. Diese Voraussetzung wurde von *Bach* und *Chodat* experimentell bestätigt.

Von sehr großem Interesse für die Theorie der Fermente sind die Beziehungen der Katalase zu den anorganischen Katalysatoren. Daß Edelmetalle, wie lebendes Gewebe, H_2O_2 unter Sauerstoffentwicklung zerlegt, ist, wie oben erwähnt, bereits von *Thénard* beobachtet worden. In den letzten Jahren ist die Zersetzung des Hydroperoxyds unter dem katalytischen

Einflusse der Edelmetalle im kolloidalen Zustand von *Bredig* und seinen Schülern einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung ließen auffallende Analogien zwischen diesen anorganischen Katalysatoren und der Katalase erkennen.

Die kolloidalen Edelmetallösungen wurden von *Bredig* durch „Zerstäubung“ von als Elektrode angewandten Metalldrahten im elektrischen Bogen unter Wasser dargestellt. Er erhielt dabei dunkelgefärbte, leicht filtrierende Flüssigkeiten, die die Metalle in „falscher Lösung“ enthielten. Die in dieser Weise dargestellten kolloidalen Metalle, vor allem aber das kolloidale Platin, üben eine überraschend große zersetzende Einwirkung auf Hydroperoxyd aus. Eine Lösung, die 1 *g* Platin in ca. 720.000 *l* Wasser enthält, zersetzt noch merklich Hydroperoxyd. *Bredig* und seine Schüler stellten nun durch umfangreiche Versuche fest, daß die Platinkatalyse des Hydroperoxyds durch physikalische und chemische Agenzien in ähnlicher Weise, wie die Zersetzung des Hydroperoxyds durch Katalase, beeinflußt wird. Als besonders auffallend ist die Tatsache zu bezeichnen, daß das kolloidale Platin wie die Katalase durch minimale Mengen Blausäure „vergiftet“ werden kann. Fügt man der Platinlösung $^{1}/_{300000}$ Blausäure zu, so sinkt ihre katalytische Kraft auf die Hälfte. Noch auffallender sind die „Erholungserscheinungen“, die sowohl bei der Katalase wie bei dem kolloidalen Platin zu beobachten sind. Die durch Blausäure gelähmte Katalase erholt sich nach einiger Zeit, d. h. bekommt ihre katalytische Kraft dem Hydroperoxyd gegenüber wieder. In genau gleicher Weise verhält sich auch das kolloidale Platin. Durch andere Gifte werden beide katalytischen Agenzien ebenfalls in gleicher Weise beeinflußt.

Aus diesen und vielen anderen Versuchen zieht *Bredig* den hochinteressanten Schluß, daß zwischen den natürlich vorkommenden Fermenten und den „anorganischen Fermenten“ kein prinzipieller Unterschied besteht. Die natürlichen Fermente seien also Katalysatoren, die ihre große Wirksamkeit ihrem kolloidalen Zustand und der dadurch bedingten großen Oberfläche verdanken.

VI. Theoretisches über Oxydationsfermente.

1. Wirkungsweise der Oxydasen und Peroxydasen.

Als charakteristisch für Fermente gilt, daß sie in ihrer Wirkungsweise von den einfachen Gesetzen der chemischen Kinetik abweichen. Nach dem Gesetz der Massenwirkung ist die Geschwindigkeit einer Reaktion der jeweiligen Konzentration der reagierenden Verbindungen proportional. Verfolgt man z. B. die Inversion des Rohrzuckers unter dem katalytischen Einfluß einer Säure durch Titrieren des Reaktionsproduktes mit *Fehling*scher Lösung, so beobachtet man, daß die in der Zeiteinheit gebildete Menge Invertzuckers der Menge des noch vorhandenen Rohrzuckers genau direkt proportional ist. Trägt man die Reaktionszeiten auf die Abszissen-

achse und die Mengen des gebildeten Invertzuckers auf die Ordinatenachse, so erhält man die graphische Darstellung des Verlaufes der Inversion in Form einer geraden Linie. Vergleicht man miteinander Inversionsreaktionen, die bei verschiedenen Säure- und Rohrzuckerkonzentrationen verlaufen, so ergibt sich, daß bei gleichen Katalysatormengen die Reaktionsgeschwindigkeit der Substratmengen, bei gleichen Substratmengen den Katalysatormengen genau direkt proportional ist, d. h. die für die Inversion einer bestimmten Menge Rohrzuckers erforderliche Zeit ist um so kürzer, je größer die Konzentration des Rohrzuckers und der Säure ist. Man bringt diese Verhältnisse zum Ausdruck, indem man sagt, daß das Produkt aus Reaktionszeit und Katalysatormenge und aus Reaktionszeit und Substratmenge eine Konstante ist:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Reaktionszeit} \times \text{Katalysatormenge}\\ \text{Reaktionszeit} \times \text{Substratmenge}\end{array}\right\} = \text{Konstante.}$$

Die Untersuchung der Wirkungsweise der Fermente ergab nun, daß bei ihnen die Reaktionsgeschwindigkeit in den meisten Fällen der jeweiligen Konzentration der reagierenden Substanzen nicht genau direkt proportional ist, sondern nimmt schneller als diese ab: die Reaktionskurve ist hier nicht geradlinig, sondern nähert sich allmählich der Abszissenachse und verläuft schließlich bis zum Endzustand derselben beinahe parallel.

Diese Abweichung von dem Gesetz der Massenwirkung gab zu weitgehenden Spekulationen über die Natur der Fermente Veranlassung. Es ist sogar die Ansicht ausgesprochen worden, daß die Fermente überhaupt keine chemischen Körper seien. Bei näherer Untersuchung erkannte man aber, daß die Abweichungen von den einfachen Gesetzen auf chemisch erklärbare Störungen des Reaktionsverlaufes zurückzuführen sind. In einigen Fällen wird das Ferment im Prozeß der Ausübung seiner katalytischen Funktion zerstört, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit eine größere Abnahme als bei normal verlaufenden Reaktionen erfährt. In anderen Fällen wird die Wirkung des Fermentes durch die entstehenden Reaktionsprodukte gehemmt, wodurch ebenfalls eine Verlangsamung der Reaktion stattfindet. Man suchte diese Abweichungen in mathematischen Formeln auszudrücken und „Gesetze der Fermentwirkungen“ aufzustellen. Diese Gesetze können nur einen ganz relativen Wert haben, da man bei Fermenten nicht mit chemisch reinen Individuen, sondern mit unbestimmbaren fermenthaltigen Gemischen von verschiedenen Substanzen zu tun hat. Die mit einer und derselben Fermentart zu erhaltenden Resultate sind daher nie genau miteinander vergleichbar.

Die Oxydationsfermente weisen ähnliche Abweichungen von den einfachen Gesetzen, wie andere Fermente, auf und auch hier wurde bereits versucht, „Gesetze der Oxydasenwirkung“ aufzustellen. So gibt z. B. *Medwedew* für die Aldehydase an, daß „die Menge der in der Volumeinheit gebildeten Salicylsäure proportional ist dem Quadrat der Konzentration des Oxydationsfermentes und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des Salicylaldehyds.

Slovtsoff suchte die Wirkungsweise der Phenolase nach der Farbstoffbildung aus Paraphenylendiamin auf kolorimetrischem Wege messend zu verfolgen. Er fand dabei, daß die Phenolase der sogenannten *Schütz*schen Regel der Fermentwirkung folge. Nach dieser Regel ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichen Substratmengen nicht den Fermentmengen, sondern der Quadratwurzel aus denselben proportional. Es sei hier bemerkt, daß obige mathematische Spekulationen schon deshalb als wertlos zu bezeichnen sind, weil die von den Verfassern angewandten analytischen Methoden keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben können und den Anforderungen der modernen, physikalisch-chemischen Forschung nicht im mindesten entsprechen.

Ist also zurzeit die Aufstellung von Gesetzen der Oxydasenwirkung unbedingt belanglos, so konnte man doch in einigen Fällen durch zuverlässigere analytische Methoden einige Aufschlüsse über die Wirkungsweise der Oxydationsfermente gewinnen. *Bach* fand, daß der Verlauf der Bildung des Melanins aus Tyrosin unter dem Einflusse der Tyrosinase sich leicht durch Titrieren mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung verfolgen läßt. Er benutzte diese Methode, um die Wirkungsweise der Tyrosinase in Abhängigkeit von Ferment- und Substratkonzentration näher kennen zu lernen. Es zeigte sich, daß die Tyrosinase im Prozeß der Melaninbildung zerstört wird: die Reaktionskurve weist hier die für Fermentkurven charakteristische Abflächung auf. Dabei wird das Ferment um so schneller außer Tätigkeit gesetzt, je größer die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die Konzentration der reagierenden Bestandteile ist. Es ergibt sich daraus, daß man zur Ermittlung der Wirkungsweise der Tyrosinase bei verschiedenen Ferment- und Substratkonzentrationen nur Reaktionsphasen, bei denen das Ferment sich noch in voller Tätigkeit befindet, miteinander vergleichen kann. Sonst würde man unvergleichbare Zustände miteinander vergleichen und daher zu falschen Schlüssen kommen. Unter dieser Vorbehaltung fand nun *Bach*, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Tyrosinase der Ferment- und Tyrosinkonzentration genau direkt proportional ist.

Die Tyrosinase folgt also dem Gesetz der Massenwirkung, wenn man das Ferment im Zustand seiner vollen Wirksamkeit betrachtet. Die scheinbare Abweichung von diesem Gesetz im Laufe der Reaktion ist nur dadurch bedingt, daß das Ferment in irgend einer Weise außer Tätigkeit gesetzt wird.

Die Wirkungsweise der der Phenolase entsprechenden Peroxydase wurde zuerst von *Bach* und *Chodat* eingehend untersucht. Die Untersuchung versprach interessante Aufschlüsse über das Wesen der Fermentprozesse, und zwar aus folgenden Gründen. Bei einem hydrolytischen Fermentprozesse, z. B. bei der Inversion des Rohrzuckers durch Invertase, kommen drei Hauptfaktoren in Betracht: das Ferment, das Substrat und das Wasser, das an dieses durch die Vermittlung des Fermentes chemisch gebunden wird. Die Reaktion spielt sich zwischen diesen Faktoren ab.

Will man die Abhängigkeit des Fermentprozesses von der Konzentration der einzelnen Faktoren ermitteln, so kann man nur die Konzentration der ersten zwei Faktoren verändern, nicht aber die des letzteren, des in chemische Reaktion tretenden Wassers, da der ganze Fermentprozeß in wässeriger Lösung verläuft. Bei allen hydrolytischen Fermentprozessen kommt das für die Reaktion erforderliche Wasser in unbestimmt großem Überschuß, also als eine Konstante, zur Wirkung. Dadurch wird aber die Ermittlung der Abhängigkeit des Fermentprozesses von der Menge des chemisch reagierenden Wassers ausgeschlossen.

Anders gestalten sich die Verhältnisse bei den durch Peroxydase ausgelösten Oxydationsprozessen. Hier sind alle drei Faktoren — Peroxydase, oxydierbares Substrat und Hydroperoxyd — quantitativ bestimmbar und man kann daher den Einfluß jeden Faktors auf den Fermentprozeß getrennt verfolgen.

Die Wirkungsweise der Peroxydase wurde von *Bach* und *Chodat* zunächst nach den Mengen des unlöslichen Purpurogallins, das bei der Oxydation des Pyrogallols durch Peroxydase + Hydroperoxyd entsteht, ermittelt. Stellt man reihenweise Versuche derartig an, daß je ein Faktor variabel, die zwei anderen konstant bleiben, so beobachtet man, daß die entstandenen Purpurogallinmengen mit den Mengen des variablen Faktors, und zwar genau direkt proportional denselben bis auf ein bestimmtes Maximum wachsen. Nach Erreichung des Maximums ist jede weitere Ansteigung des variablen Faktors auf den Fermentprozeß ohne Einfluß. Es folgt daraus, daß Peroxydase, Hydroperoxyd und oxydierbares Substrat miteinander stets in konstanten Verhältnissen reagieren. Das fundamentale Gesetz der chemischen Reaktionen ist also auch für diese Fermentprozesse gültig.

Bei diesen Versuchen könnten nur die Endzustände des Fermentprozesses, nicht aber der ganze Verlauf desselben bestimmt werden, da das Purpurogallin nur auf gravimetrischem Wege bestimmbar ist. Um die Reaktionsgeschwindigkeit der Peroxydase zu ermitteln, benutzten *Bach* und *Chodat* die Oxydation der Jodwasserstoffsäure durch Hydroperoxyd in Gegenwart von Peroxydase, wobei die freiwerdenden Jodmengen durch Titrieren mit Thiosulfat bestimmt wurden. Es zeigte sich, daß auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit schneller, als die Fermentkonzentration, abnimmt, und daß daher die Reaktionskurven, wie bei anderen Fermenten, nicht geradlinig sind, sondern sich der Abszissenachse allmählich nähern. Die Peroxydase wird hier unter dem vereinigten Einflusse des Hydroperoxyds und des freiwerdenden Jod um so rascher zerstört, je größer die Reaktionsgeschwindigkeit, also die Konzentration der reagierenden Substanzen, ist. Wählt man aber, wie oben erörtert, vergleichbare Reaktionsphasen aus, so ergibt sich, daß auch die Peroxydase dem Gesetz der Massenwirkung unverkennbar gehorcht, so lange sie sich noch in voller Tätigkeit befindet. Ähnliche Resultate wurden auch von *v. Fürth* und *v. Czyhlarz* auf einem anderen Weg erhalten.

2. Theorie der Oxydasewirkung.

Zur Erklärung der Oxydasewirkung stehen zurzeit zwei Theorien einander gegenüber, die *Bertrand*sche und die *Bach*sche.

Nachdem *Bertrand* gefunden hatte, daß die Asche der von ihm aus dem Saft des japanischen Lackbaumes (Rhus vinicifera) isolierten Oxydase (Lakkase) Mangan enthielt, suchte er die Oxydasewirkung mit der Anwesenheit von Mangan in Zusammenhang zu bringen und stellte tatsächlich fest, daß die Wirkung manganarmer Oxydasen durch Zusatz von Mangansalzen erhöht werden kann. Bezugnehmend auf die längst bekannte Tatsache, daß Mangansalze bei gewissen Oxydationsprozessen, z. B. bei der Oxydation der trocknenden Öle, als Sauerstoffüberträger fungieren, stellte nun *Bertrand* die folgende Theorie der Oxydasewirkung auf.

Oxydasen sind organische Manganverbindungen, die hydrolytisch leicht in einen organischen Körper, der als schwache Säure fungiert, und in Manganoxydul dissoziierbar sind:

$$R_{,,}Mn + H_2O = R_{,,}H_2 + MnO.$$

Die Oxydasewirkung kommt in der Weise zustande, daß das inerte Sauerstoffmolekül durch das Manganoxydul unter Entbindung von atomistischem, also aktivem Sauerstoff einerseits und unter Bildung von Manganoxyd andrerseits aufgespalten wird:

$$MnO + O_2 = MnO_2 + O'.$$

Das entstandene Mangandioxyd wird weiter durch den organischen Anteil der Oxydase angegriffen, wobei die ursprüngliche Manganverbindung, die Oxydase, regeneriert und zugleich das zweite Atom des Sauerstoffmoleküls in Freiheit gesetzt wird:

$$R_{,,}H'_2 + MnO_2 = R_{,,}Mn + H_2O + O.$$

Das Mangan ist hiermit das wirksame Agens der Oxydase, indem es die Sauerstoffaktivierung und die Sauerstoffübertragung hervorbringt.

In der *Bertrand*schen Theorie sind zwei Punkte zu betrachten: der Mechanismus der Sauerstoffaktivierung und die Beteiligung des Mangans an dem Zustandekommen der Oxydasewirkung.

In bezug auf die Sauerstoffaktivierung vertritt *Bertrand* die *Hoppe-Seyler*sche Auffassung, nach der der oxydierbare Stoff das inerte Sauerstoffmolekül in der Weise angreift, daß er ein Atom desselben zu seiner eigenen Oxydation in Anspruch nimmt, während das andere in Freiheit gesetzt wird und als echter aktiver Sauerstoff zum Vorschein kommt. Die Gründe, aus denen diese Auffassung der Sauerstoffaktivierung als unhaltbar anzusehen ist, sind schon oben erörtert worden (siehe I, 4).

Was nun die Rolle des Mangans bei dem Zustandekommen der Oxydasewirkung anbelangt, so glaubte *Bertrand* betonen zu können, daß das Mangan hierbei durch kein anderes Metall ersetzbar ist. Für *Bertrand* ist das Mangan nicht nur das wirksame Agens der Oxydase, sondern auch das einzig wirksame Agens derselben. Die fortschreitende Forschung hat

aber in den letzten Jahren Tatsachen zutage gebracht, die mit der *Bertrand*schen Ansicht nicht vereinbar sind. Daß das Mangan nicht das einzig wirksame Agens der Oxydasen ist, wurde von *Slowtsow*, *Sarthou* und *Issajew* nachgewiesen. Sie stellten aus verschiedenen Pflanzen aktive Phenolasen dar, die völlig manganfrei, aber eisenhaltig waren. Die oxydierenden Eigenschaften dieser Oxydasen waren mit denen der *Bertrand*schen manganhaltigen Lakkase völlig identisch. Nach *Issajew* wird die Wirksamkeit der manganfreien Phenolase durch Zusatz von Mangansalzen nicht erhöht.

Durch diesen Befund ist die *Bertrand*sche Theorie gewissermaßen eingeschränkt, aber noch nicht umstürzt worden. In der Tat steht das Eisen in der natürlichen Klassifikation der Elemente dem Mangan nahe. Wie dieses, bildet Eisen verschiedene Oxydationsstufen und kann daher als Sauerstoffaktivator und Sauerstoffüberträger im Sinne der *Bertrand*schen Theorie fungieren. Es sind aber Tatsachen bekannt worden, die auch mit dieser Annahme unvereinbar waren. Die engen Beziehungen der Peroxydase zu der Phenolase sind schon oben (IV, 1) besprochen worden. Nun hat sich erwiesen, daß die Peroxydase weder Mangan noch Eisen enthält. Da die Peroxydase im Verein mit Hydroperoxyd oder mit den bei der Luftoxydation von leicht oxydierbaren organischen Körpern entstehenden Peroxyden dieselben Oxydationen wie die Phenolase hervorbringt, so war man zu der Voraussetzung berechtigt, daß weder Mangan noch Eisen an dem Zustandekommen der eigentlichen Oxydasewirkung beteiligt sind. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung wurde jüngst von *A. Bach* bewiesen: Es ist ihm nach längeren Bemühungen gelungen, aus Pilzen wirksame Phenolase- und Tyrosinasepräparate darzustellen, die völlig mangan- und eisenfrei sind. Die Anwesenheit von Mangan und Eisenverbindungen ist also für das Zustandekommen der Oxydasewirkung keineswegs ausschlaggebend. Die *Bertrand*sche Theorie kann wohl nur historisches Interesse haben.

Gleichzeitig mit *Bertrand* (1897) stellte *Bach* eine völlig verschiedene Theorie der Oxydasewirkung auf. Wie *Bertrand* unterließ er nicht, die Oxydasewirkung an die Vorgänge der langsamen Verbrennung und der Sauerstoffaktivierung anzuknüpfen. Während aber *Bertrand* seiner Theorie der Oxydasewirkung die *Hoppe-Seyler*sche Auffassung der Sauerstoffaktivierung zugrunde legte, ging *Bach* von seiner eigenen und der *Engler*schen Peroxydtheorie (I, 3) der Sauerstoffaktivierung aus. Auf den klassischen Beobachtungen *Schönbeins* über die Sauerstoffaktivierung durch leicht oxydierbare organische Materien fußend, nahm *Bach* an, daß die Oxydasen nichts anderes als leicht oxydierbare Körper sind, die den molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnehmen und dann zur Hälfte an oxydierbare Substrate abgeben. Schon damals betonte er, daß in der Oxydation des Indigoblaus durch den Luftsauerstoff unter Mitwirkung des Benzaldehyds oder des Terpentinöls das Bild der Oxydasewirkung vorliegt.

Diese Peroxydtheorie der Oxydasewirkung wurde später von *Bach* und *Chodat* einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen. Wie

schon oben erwähnt (III, 1), konnten sie zunächst die Bildung von peroxydartigen Körpern bei der Einwirkung des Luftsauerstoffs auf aktive Phenolaselösung beweisen. Gegenüber dem Jodkaliumstärkereagens verhielt sich das Oxydationsprodukt der Phenolase wie ein organisches Peroxyd. Dann gelang es ihnen, mittelst desselben Reagens festzustellen, daß die oxydierende Wirkung der Phenolase nicht nur in vitro, sondern auch in vivo zustande kommt (ibid.). Hierdurch ist auch die Bildung von Peroxyden in der lebenden Zelle bewiesen worden.

Einige Schwierigkeiten entstanden bei der Interpretation der Beziehungen der Phenolase zu der Peroxydase. Letztere bewirkt, wie gesagt, im Verein mit Hydroperoxyd oder leicht oxydierbaren Stoffen, die Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnehmen, dieselben Oxydationsreaktionen wie die Phenolase. Das gleichzeitige Auftreten von zwei verschiedenen oxydierenden Agenzien (Phenolase und Peroxydase + leicht oxydierbare Stoffe), die aber die genau gleiche oxydierende Wirkung ausüben, war schwer zu erklären. Die Schwierigkeiten wurden durch die Erkenntnis aufgelöst, daß die Phenolase nicht ein einheitliches Ferment ist, sondern aus Peroxydase und einem leicht oxydierbaren Anteil, Oxygenase, besteht (III, 1). Der Gleichheit der oxydierenden Wirkung entspricht also hier die Gleichheit des chemischen Prinzips, nach dem die oxydierenden Agenzien konstruiert sind.

Im Anschluß an diese Interpretation der Phenolasewirkung soll hier der Einfluß der im Pflanzen- und Tierkörper vorkommenden Metallsalze auf die Oxydasewirkung in Erörterung gezogen werden.

Ist die Anwesenheit von Mangan- und Eisenverbindungen für das Zustandekommen der eigentlichen Oxydasewirkung, d. h. der Sauerstoffaufnahme und der Sauerstoffaktivierung, nicht erforderlich, so ist damit noch nicht gesagt, daß diese Verbindungen auf die Oxydasewirkung keinen Einfluß ausüben. Nach *Bertrand* wird die Wirkung manganarmer Phenolase durch Zusatz von Mangansalzen beschleunigt. *Gessard* fand, daß die Umwandlung des roten Körpers, der bei der Oxydation des Tyrosins durch Tyrosinase entsteht, in Melanin, durch Metallsalze außerordentlich beschleunigt werden kann. Wie es aber jüngst von *Bach* bewiesen worden ist, lassen sich die zwei Prozesse — die eigentliche Oxydasewirkung und die Beschleunigung der Umwandlung der Oxydationsprodukte — zeitlich voneinander trennen. Läßt man die Oxydasen auf die entsprechenden Substrate (Pyrogallol, Tyrosin) einige Zeit einwirken und zerstört dann die Fermente durch Erhitzen der Reaktionsflüssigkeit, so wird die weitere Umwandlung der bereits entstandenen Oxydationsprodukte in die Endprodukte der Reaktion (Purpurogallin, Melanin) ebenso beschleunigt wie bei den Versuchen mit wirksamen Oxydasen. Es ist also klar, daß durch Metallsalze nicht die Oxydasewirkung selbst, d. h. die primäre Sauerstoffaufnahme und Sauerstoffaktivierung, sondern die Umwandlung der von den Oxydasen erzeugten Oxydationsprodukte beeinflußt wird. Übrigens wird die weitere Umwandlung der primären Oxydationsprodukte, die bei

der Oxydation des Pyrogallols oder des Hydrochinons durch den Luftsauerstoff oder durch Peroxyde sich bilden, in genau gleicher Weise wie die Umwandlung der bei der Phenolasewirkung entstehenden beschleunigt. Es liegt also hier ein schon oben (II, 3) geschilderter Fall von sekundärer katalytischer Beschleunigung der langsamen Verbrennung durch Metallsalze vor.

Obgleich also die Metallsalze an der eigentlichen Oxydasewirkung direkt sich nicht beteiligen, können sie doch unter Umständen die Oxydasewirkung indirekt beschleunigen. Diese indirekte Beschleunigung findet da statt, wo die primären Oxydationsprodukte wegen der Tendenz zur Herstellung von Gleichgewichtszuständen auf den Oxydationsprozeß hemmend wirken. Indem sie die weitere Umwandlung der primären Oxydationsprodukte (meistens unter Ausscheidung von wenig löslichen Verbindungen) bewirken, vermindern die Metallsalze die Hemmungen der Reaktion und beschleunigen daher indirekt die Sauerstoffaufnahme. Der beschleunigende Einfluß der Mangansalze auf die Oxydation der trocknenden Öle, des Hydrochinons und anderer Körper, die schon für sich allein Sauerstoff mit meßbarer Geschwindigkeit aufnehmen, ist auf eine derartige Gegenwirkung der Hemmungen der Reaktion zurückzuführen. Was den Mechanismus dieser Beschleunigung anbelangt, so ist die Annahme am wahrscheinlichsten, daß die Metallsalze in ähnlicher Weise, wie die Peroxydasen, die Übertragung des labilen Sauerstoffs der primär entstehenden peroxydartigen Komplexe auf das noch nicht oxydierte Substrat bewirken.

Unsere Kenntnisse über die Oxydasewirkung lassen sich in ihren Grundzügen folgenderweise zusammenfassen:

Die Substrate, auf die die Wirkung der Oxydasen sich erstreckt, besitzen schon für sich allein die Fähigkeit, Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur aufzunehmen und bestimmte Oxydationsprodukte zu bilden. Dieser Oxydationsprozeß kann durch gewisse leicht oxydierbare Körper (Äther, Aldehyde, Terpene usw.) sowie durch den sauerstoffaufnehmenden Anteil der Oxydasen („Oxygenasen") in hohem Maße katalytisch beschleunigt werden. Da die Beschleunigung des Oxydationsprozesses durch die erwähnten leicht oxydierbaren Körper nachgewiesenermaßen auf der Sauerstoffaktivierung durch intermediäre Bildung von Peroxyden beruht, so ist eine Peroxydbildung auch bei den Oxygenasen anzunehmen. Die Umwandlung der primär entstehenden Oxydationsprodukte in die Endprodukte der Reaktion (Purpurogallin, Chinhydron, Farbstoffe usw.) wird weiter durch eine zweite Art katalytischer Agenzien beschleunigt. Es sind dies gewisse Metallsalze einerseits, Peroxydasen andrerseits. Diese Agenzien beschleunigen die Übertragung des Peroxydsauerstoffs auf das noch nicht oxydierte Substrat. Die katalytischen Systeme:

leicht oxydierbare Körper (bzw. Peroxyd) + Metallsalz
und Oxygenase + Peroxydase

sind zweifellos nach demselben chemischen Prinzip konstruiert, da man durch Kombinieren der entsprechenden Elemente dieser Systeme die gemischten wirksamen Systeme:

leicht oxydierbare Körper (bzw. Peroxyd) + Peroxydase
und Oxygenase + Metallsalz

darstellen kann.

Die Oxydasewirkung ist also als ein zweiphasiger, durch zwei Arten katalytischer Agenzien herbeigeführter Prozeß aufzufassen: der molekulare Sauerstoff wird von den Oxygenasen unter Peroxydbildung aktiviert, von den Peroxydasen wird der labile Peroxydsauerstoff auf das Substrat übertragen.

Allerdings gilt zurzeit diese Interpretation nur für die Phenolasen, bei denen die Oxygenase durch leicht oxydierbare Stoffe bzw. Peroxyde und die Peroxydase durch Metallsalze ersetzbar sind. Bei der Tyrosinase ist zwar der Einfluß der Metallsalze noch deutlicher als bei den Phenolasen, aber die Metallsalze lassen sich hier durch die gewöhnliche Peroxydase nicht ersetzen. Ebensowenig konnte man bisher die primäre Oxydation des Tyrosins zu dem roten Körper durch die Vermittelung von verschiedenen Peroxyden oder von leicht oxydierbaren Substanzen in Gegenwart von freiem Sauerstoff ausführen. Ähnlich gestalten sich auch die Verhältnisse bei der Alkoholoxydase und bei den Purinoxydasen. Für diese Oxydasen wird sich wahrscheinlich die sehr interessante Erklärungsweise von *Engler* und *Herzog* als zutreffend erweisen. Sie nehmen an, daß in diesen Fällen wirksame Peroxyde entstehen, die den Peroxydsauerstoff an oxydierbare Substrate abgeben, ohne dazu noch eines Aktivators (Peroxydase) zu bedürfen.

Daß die Natur der an die Peroxydgruppe . O . O . gebundenen Radikale für den Verlauf des Oxydationsprozesses maßgebend ist, wurde durch die schönen Arbeiten von *Baeyer* und *Villiger* über substituierte Hydroperoxyde festgestellt.

Die Tyrosinasewirkung wäre demnach als ein durch das katalytische System spezifische Oxygenase — Metallsalz bewirkter Prozeß aufzufassen.

3. Sind die Oxydasen und Peroxydasen als Fermente zu bezeichnen?

Die Fermentnatur der Oxydasen und Peroxydasen ist vielfach in Abrede gestellt worden. Als Hauptargument in der Diskussion wurde die angebliche Tatsache benutzt, daß die Oxydasen und Peroxydasen ihre Wirksamkeit der Anwesenheit von Eisen- und Manganverbindungen verdanken. Die Metallverbindungen sollen als „anorganische Katalysatoren" im Pflanzen- und Tierkörper vorkommen und die sogenannten Oxydasereaktionen bewirken. Diese Position wurde noch dadurch scheinbar verstärkt, daß „künstliche Oxydase" (Phenolase) und „künstliche Peroxydase" sogar dargestellt worden sind. *Dony-Hénault* fand, daß aus einer schwach

alkalischen Gummilösung eines Mangansalzes mit Alkohol eine Fällung erhalten werden kann, die die Oxydationsreaktionen der Phenolase gibt. Er hält daher auch die Phenolase für ein anorganisches Kolloid und spricht ihr die Fermentnatur ab. *Trillat* stellte eine ähnliche „künstliche Oxydase“ dar, er glaubt aber dadurch die *Bertrand*schen Ansichten über die Zusammensetzung der natürlichen Lackase (Phenolase) bestätigt zu haben. *Wolff* stellte seinerseits eine „künstliche Peroxydase“ dar, indem er eine kolloidale Kaliumferrocyanidlösung mit einem Eisensalz behandelte. Er äußert daher die Ansicht, daß auch die natürliche Peroxydase eine rein anorganische Verbindung sei.

Diese Schlußfolgerungen sind schon deshalb hinfällig, weil das Zustandekommen der Oxydase- und Peroxydasewirkung, wie oben bewiesen, von der Anwesenheit der hier in Betracht kommenden Metallverbindungen völlig unabhängig ist. Aus der Tatsache, daß z. B. Schwefelsäure die Inversion des Rohrzuckers katalytisch bewirkt, wird wohl niemand den Schluß ziehen, daß die Invertase kein Ferment ist. Wie es *C. Oppenheimer* (Die Fermente 1909) mit Recht hervorhebt, „scheinen eben im lebenden Gewebe Vorkehrungen getroffen zu sein, daß biologische Katalysatoren, also Fermente, das leisten, was unter anderen Bedingungen auch anorganische Katalysatoren zu leisten imstande sind“.

Dann ist aber noch hier eine prinzipielle Frage zu erledigen. Ehe wir einen natürlich vorkommenden Katalysator unter die Fermente zählen oder aus der Fermentklasse streichen, müssen wir doch einverstanden sein, was wir eigentlich als Ferment betrachten wollen. Suchen wir nach einer umfassenden Definition des Fermentes, so können wir nur zu folgender kommen: ein Ferment ist ein in lebenden Organismen vorkommender, an biochemischen Prozessen beteiligter Katalysator, der durch Kochhitze zerstörbar ist. Jede andere Definition erweist sich in einer oder anderer Hinsicht als unzutreffend. Nun kommen Oxydasen und Peroxydasen in lebenden Organismen vor; sie beteiligen sich an den in diesen sich abspielenden Oxydationsprozessen, obgleich wir noch nicht genau wissen, in welcher Weise; sie sind schließlich durch Kochhitze zerstörbar. Die Oxydasen und Peroxydasen entsprechen also allen Anforderungen der Definition und sind daher als Fermente — so lange es noch Fermente gibt — zu erklären.

Übrigens gewinnt die Frage nach den in lebenden Organismen vorkommenden katalytischen Oxydationsagenzien dadurch nichts an Klarheit, daß man die Oxydasen und Peroxydasen aus der Fermentklasse streicht.

VII. Physiologische Bedeutung der Oxydationsfermente.

1. Die älteren Ansichten.

Daß der „tätige, mit organischen Materien vergesellschaftete Sauerstoff“ eine wichtige Rolle im Atmungsprozeß spielt, ist schon von *Schönbein* betont worden. Insofern er derartigen organischen Materien katalytische

Eigenschaften anerkannte, war er der erste, der die physiologische Bedeutung der jetzt als Oxydationsfermente bezeichneten Agenzien zum Vorschein brachte.

Etwas mehr Präzision finden wir in der Auffassung *M. Traubes,* der zuerst die Bezeichnung „Oxydationsferment“ schuf. Für *Traube* sind sämtliche Fermente Sauerstoffüberträger und zerfallen ihrer Wirkung nach in zwei Gruppen. Die einen besitzen die Fähigkeit, freien Sauerstoff aufzunehmen und ihn auf andere Körper überzutragen, es sind dies die Oxydationsfermente, unter die er das guajakbläuende Ferment der Pflanzen (Phenolase) und den Farbstoff der Blutkörperchen zählt. Die anderen tragen den gebundenen Sauerstoff auf betreffende Substrate über, wodurch auf einer Seite Reduktion, auf der anderen Seite Oxydation erfolgt. Hierher gehört z. B. das Ferment der alkoholischen Gärung, durch dessen Wirkung das Glukosemolekül zum Teil zu Alkohol reduziert, zum Teil zu Kohlensäure oxydiert wird. Diese Fermente nennt *Traube* Reduktionsfermente. Er nimmt an, daß die Oxydationsfermente in großer Anzahl in den Organismen vorkommen und die Vermittler der Atmungsprozesse sind. Als Oxydationsferment betrachtet er auch die kontraktile Substanz der Muskeln und äußert die Ansicht, daß diese Substanz einen großen Teil der im Tierkörper vor sich gehenden Oxydationen bewirkt.

Seit *Traube* wurde die Beteiligung der Oxydationsfermente an den Atmungsprozessen von mehreren Forschern betont. Etwas näher soll hier nur die Auffassung *Spitzers* erwähnt werden.

Spitzer untersuchte tierische Gewebe auf ihr Oxydationsvermögen und gelangte zu der Ansicht, daß die Nukleoproteide, die eisen- und phosphorhaltigen Eiweißstoffe des Zellkernes, die Träger der Oxydasewirkung seien. Die Fähigkeit der Nukleoproteide, Sauerstoff auf oxydierbare Stoffe überzutragen, sei mit ihrem Eisengehalt eng verknüpft und bleibt noch eine längere Zeit nach dem Tode des Gewebes bestehen. An diese Ansicht knüpft *Spitzer* weitgehende Schlußfolgerungen über die Rolle des lebenden Kernes der Zelle bei den in dieser verlaufenden Oxydationsprozessen. Diese Schlußfolgerungen *Spitzers* scheinen neuerdings in den höchst interessanten Arbeiten von *J. Loeb* eine Bestätigung gefunden zu haben. Die bekannte Verkümmerung von kernlosen Protoplasmaklümpchen führt *Loeb* auf einen ungenügenden Sauerstoffumsatz zurück. Denn kernlose chlorophyllhaltige Algenstückchen, die Kohlensäure assimilieren und daher Sauerstoff erzeugen, lassen sich eine längere Zeit am Leben erhalten, während kernlose Infusorien schnell zugrunde gehen.

Daß dem Kern der Zelle die Fähigkeit zufällt, die Oxydationsprozesse in irgend einer Weise zu beeinflussen, ist ziemlich wahrscheinlich. Die *Spitzer*sche Auffassung hat aber mit den von ihm beobachteten Tatsachen nichts zu schaffen. Das Oxydationsvermögen tierischer Gewebe wurde von *Spitzer* einerseits nach der Entwicklung von Sauerstoff aus Hydroperoxyd, andrerseits nach der Bildung von Indophenol aus Paraphenylendiamin und Naphtol gemessen. Nun wissen wir jetzt, daß die Zerlegung des Hydro-

peroxyds unter Sauerstoffentwicklung einem besonderen Ferment, der Katalase, zukommt, während die Bildung von Indophenol durch die Phenolase herbeigeführt wird. Erstere wirkt unter keinen Bedingungen oxydierend. letztere oxydiert, wie es *Oppenheimer* hervorhebt, nur Substanzen, die „für den Lebensprozeß herzlich unwichtig" sind. Da außerdem beide Fermente keine Nukleoproteide sind, so ist nicht gut ersichtlich, wie man aus ihrem Verhalten auf die Bedeutung des Zellkernes für die vitalen Oxydationsprozesse schließen kann.

Bis vor einigen Jahren war die Beurteilung der physiologischen Bedeutung der Oxydationsfermente nur auf Grund der mit der „Guajakoxydase" (Phenolase) und der Salicylase gemachten Erfahrungen möglich. Nun erstreckt sich die oxydierende Wirkung dieser Oxydasen, wie gesagt, auf Substanzen, die keine physiologische Bedeutung haben. Aber auch diese körperfremden Substanzen werden durch die Oxydasen nicht zu Kohlensäure und Wasser oxydiert, sondern nur ganz unwesentlich verändert. Bei den Phenolen, den aromatischen Aminen und der Jodwasserstoffsäure oxydiert die Phenolase nur den leicht beweglichen Wasserstoff (III, 2), beim Salicylaldehyd wird durch die Salicylase die Addition eines Sauerstoffatoms bewirkt (III, 5). Mit der Verbrennung der Nährstoffe zu Kohlensäure, Wasser und Harnstoff schien die Wirkung dieser Oxydasen nichts zu tun zu haben. Es fehlte daher nicht an Stimmen, die diesen Fermenten überhaupt keine Bedeutung für den eigentlichen Atmungsprozeß anerkannten. Um aber das Vorkommen der Oxydasen in lebenden Organismen zu erklären, versuchte man, ihnen eine andere Rolle zuzuschreiben.

2. Oxydationsfermente als Schutzagenzien.

Am besten begründet schien die zuerst von *Portier* aufgestellte Hypothese zu sein, nach der die Oxydasen nicht die Vermittler der Respirationsprozesse, sondern lediglich Schutzagenzien seien.

Pflanzen enthalten nicht nur Oxydasen, sondern auch Chromogene, die durch den Luftsauerstoff unter Mitwirkung dieser Fermente zu gefärbten Verbindungen oxydiert werden. Die rasche Verfärbung von frisch dargestellten Pflanzensäften an der Luft ist auf eine Oxydation der Chromogene zurückzuführen. In den allermeisten Fällen kondensieren sich die primären Oxydationsprodukte der Chromogene zu unlöslichen, sehr widerstandsfähigen Verbindungen. Als bestes Beispiel kann hier die Bildung des japanischen Lackes bei der Oxydation der phenolartigen Bestandteile des Saftes des japanischen Lackbaumes angeführt werden. Nun ist höchst bemerkenswert, daß in der lebenden, unverletzten Pflanze das Chromogen trotz der Anwesenheit von Sauerstoff im Pflanzensafte meistens nicht oxydiert wird. Die Oxydation des Chromogens findet nur dann statt, wenn die Pflanze verletzt wird, woraus zu schließen ist, daß während des Lebens der Pflanze Oxydase und Chromogen nie miteinander in Berührung kommen, daß also sie in verschiedenen Zellen lokalisiert sind. Ist dem so, so können die Oxydasen, die außerhalb der Zellen nur den Chromogenen

ähnliche, phenolartige Verbindung zu oxydieren imstande sind, im Stoffwechsel keine Rolle spielen. Sie kommen nur dann zur Wirkung, wenn es sich darum handelt, verletzte Schutztegumente der Pflanze wieder herzustellen. Indem durch die Verletzungen der Inhalt verschiedener Zellen vermischt wird, treffen Chromogen, Oxydase und Luftsauerstoff zusammen, wodurch an der verletzten Oberfläche sofort unlösliche, resistenzfähige Anzüge entstehen. Hierdurch erklärt sich auch, daß die Oxydasen (Phenolase) nur in den peripherischen Zellschichten der Pflanzen vorhanden sind.

Noch besser tritt die Schutzfunktion der Oxydasen im tierischen Organismus zum Vorschein. Nach *Portier* sind die Oxydasen nur in den Leukocyten, also in den Schutzzellen, lokalisiert und treten nur dann in die Körperflüssigkeiten hinaus, wenn die Leukocyten zugrunde gehen. Als schlagender Beweis für die Schutzrolle der Oxydasen kann die von *N. Sieber* und anderen festgestellte Tatsache angeführt werden, daß gewisse Toxine durch Oxydasen tierischer und pflanzlicher Herkunft zerstört werden.

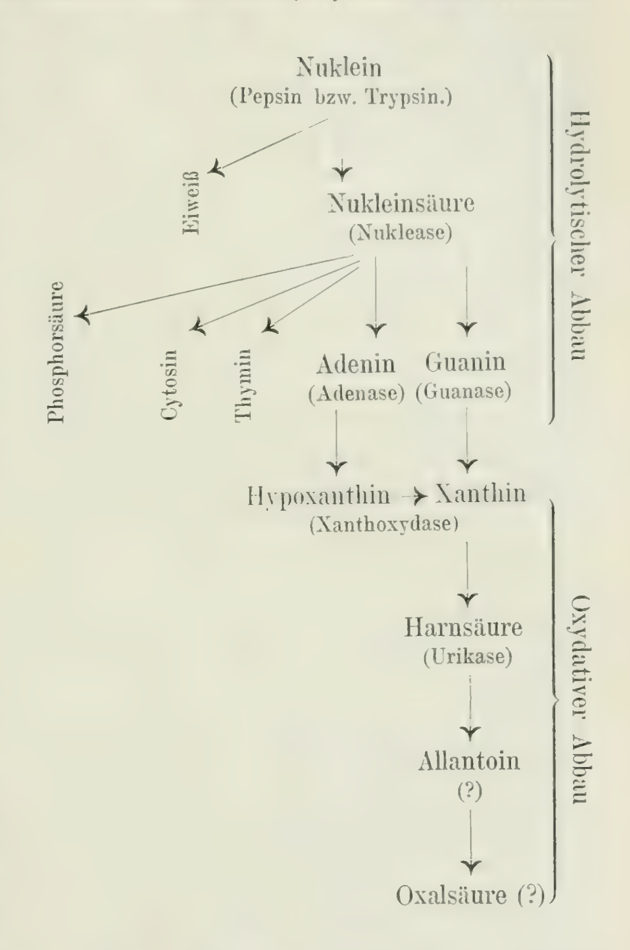
Die Ansicht *Portiers*, der sich mehrere andere Forscher anschließen, ist ziemlich plausibel und trifft wahrscheinlich für einen Teil der Oxydasewirkung zu. Zur Zeit, als *Portier* seine Ansicht äußerte, waren nur die Phenolase, die Salicylase und die Tyrosinase etwas näher bekannt und diesen konnte man nicht eine Bedeutung für den Atmungsprozeß anerkennen, wenn man den Tatsachen Rechnung tragen wollte. Seitdem aber hat sich die Sachlage beträchtlich verändert, denn es sind Oxydationsfermente bekannt worden, die man als bloße Schutzagenzien nicht mehr ansehen kann.

3. Oxydationsfermente, die den Abbau physiologisch wichtiger Stoffe bewirken.

Hierher gehören: die von *Battelli* und *Stern* entdeckte Peroxydase, die im Verein mit Hydroperoxyd Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser oxydiert (IV, 2); die von *Buchner* in Essigbakterien, von *Battelli* und *Stern* im Tierkörper aufgefundenen Alkoholoxydase, durch die Alkohol zu Essigsäure oxydiert wird (III, 4), und schließlich die Purinoxydasen, die den oxydativen Abbau der Purinkörper herbeiführen (III, 3).

Von besonderem Interesse sind die Purinoxydasen, da sie im Verein mit hydrolytischen Fermenten einen weitgehenden Abbau eines der wichtigsten Bestandteile der Zelle — der Nukleoproteide — bewirken und einen tieferen Einblick in das Wesen der in lebenden Organismen sich vollziehenden Abbauprozesse gestatten. Wie schon erwähnt (III, 3), wird Nuklein unter dem Einfluß des Pepsins bzw. Trypsins in Eiweißstoffe und Nukleinsäure gespalten. Letztere wird durch Nuklease in Phosphorsäure und vier Basen — Cytosin, Thymin, Adenin und Guanin — zerlegt. Das Adenin wird durch Adenase in Hypoxanthin und Guanin durch Guanase in Xanthin verwandelt. Der weitere Abbau der Purinkörper wird unter Sauerstoffaufnahme durch die Purinoxydasen bewirkt. Durch die Xanthoxydase wird Hypoxanthin zu Xanthin und letzteres zu Harnsäure oxydiert. Durch die Uri-

kase wird Harnsäure zu Allantoin unter Kohlensäureabspaltung oxydiert. Nach einigen Forschern soll Allantoin weiter zu Glyoxylsäure und Oxalsäure oxydiert werden. Der ganze Abbauprozeß kann durch nebenstehendes Schema veranschaulicht werden.



Was den oxydativen Abbau der Purinkörper anbelangt, so geht unter geeigneten Versuchsbedingungen die Umwandlung Hypoxanthin-Xanthin-Harnsäure-Allantoin glatt und quantitativ vor sich. Daß der Abbau der Purinkörper auch in vivo auf demselben Weg erfolgt, wurde von *Schittenhelm* und *Bendix* festgestellt. Sie gaben Kaninchen subkutan oder intravenös Guanin und wiesen seine Umwandlung in Xanthin und Harnsäure nach.

Mit Rücksicht auf obige Tatsachen wird man den Oxydasen eine wichtige Rolle bei dem Atmungsprozeß nicht mehr absprechen können.

Im Zusammenhang mit der Frage nach der Kooperation hydrolytischer und oxydierender Fermente bei dem physiologischen Abbau der Bestandteile der Zelle sollen hier die sehr interessanten und umfangreichen Untersuchungen von *W. Palladin* und seinen Schülern über Atmungsenzyme erwähnt werden. Als Versuchsmaterial benutzte er durch Erfrierenlassen getötete Pflanzen, bei denen die Vitalität der Zellen ausgeschaltet, aber die Wirksamkeit der Fermente beibehalten wird. Die Wirkung der Fermente, die sich an der Atmung beteiligen, wurde an der bei den Fermentprozessen entstehenden Kohlensäure messend verfolgt. Um die Wirkung der hydrolytischen Fermente von der der oxydierenden zu trennen, bestimmte zunächst *Palladin* die Kohlensäuremengen, die von den aufgetauten Pflanzen im Wasserstoffstrom ausgeschieden wurden. Diese Kohlensäuremenge entspricht

der Wirkung „anaërober Atmungsenzyme“ (Spaltung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure und ähnliche Prozesse). Nach Aufhören der Kohlensäureausscheidung behandelte *Palladin* die Pflanzen mit einem Luftstrom, wobei wiederum Kohlensäure entwickelt wurde. Diese Kohlensäure wird nach *Palladin* durch eine Oxydase erzeugt, die die Produkte der anaëroben Atmung (Spaltungsprozesse) unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes oxydiert. Eine weitere Kohlensäuremenge wird auf Zusatz von Pyrogallol zu der zerriebenen Pflanze (Wirkung der Phenolase) und dann noch eine gewisse Kohlensäuremenge auf Zusatz von Hydroperoxyd (Wirkung der Peroxydase) erhalten. Durch zahlreiche Versuche, die hier nicht näher besprochen werden können, stellte *Palladin* fest, daß bei der „anaëroben Atmung“, d. h. bei Luftabschluß, aus Kohlehydraten Alkohol und Kohlensäure als Endprodukte des Abbaues entstehen, bei Luftzufuhr dagegen kommen die Oxydasen zur Wirkung und oxydieren zu Kohlensäure und Wasser die Spaltstücke, die aus den Kohlehydraten durch hydrolytische Fermente erzeugt werden. Als sehr wichtig ist der von *Palladin* gemachte Befund zu bezeichnen, daß durch die Wirkung der Gärungsenzyme das Material für die nachträglichen Oxydationsprozesse vorbereitet wird. Auch hier also wird der Abbau, wie bei dem Nuklein, durch die Mitwirkung verschiedener Fermente herbeigeführt.

4. Die physiologische Bedeutung der Oxydationsfermente im Lichte der Theorien der Oxydasenwirkung.

Will man nun die physiologische Bedeutung der Oxydationsfermente im Lichte der oben (VI, 2) besprochenen Theorien der Oxydasenwirkung betrachten, so findet man, daß die *Bertrand*sche Theorie der bereits von *Schönbein* festgestellten konstanten Bildung von Peroxyden bei den Vorgängen der langsamen Verbrennung keine Rechnung trägt. Dementsprechend läßt sie auch das ubiquitäre Vorkommen von Peroxydase und Katalase unberücksichtigt. Dagegen steht die *Bach*sche Peroxydtheorie der Oxydasen nicht nur mit den jetzt allgemein geltenden Ansichten über das Wesen der langsamen Verbrennung, sondern auch mit den auf dem Gebiete der Physiologie gemachten Erfahrungen in vollem Einklang. Es ist eine unbestreitbare Tatsache, daß im Pflanzen- und Tierreich zwei Fermente — die Peroxydase und die Katalase — weit verbreitet sind, die mit Peroxyden zu schaffen haben, denn bisher konnte man bei diesen Fermenten keine andere Funktion entdecken als die, die oxydierende Wirkung der Peroxyde zu beschleunigen bzw. Hydroperoxyd in inerten Sauerstoff und Wasser zu zerlegen. Auch diese antagonistische Wirkung beider Fermente hat ihre leicht zu erkennende physiologische Zweckmäßigkeit. Freilich sind teleologische Argumente nur mit großer Vorsicht anzuwenden. Man kann aber nicht umhin, aus der weiten Verbreitung der Peroxydase und der Katalase im Pflanzen- und Tierreich auf das Auftreten von Peroxyden in der lebenden Zelle zu schließen.

Bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse können wir uns über die in der lebenden Zelle unter Sauerstoffaufnahme verlaufenden Oxydationsprozesse folgende Vorstellung machen.

Überall wo freier Sauerstoff mit oxydierbaren Substanzen zusammentrifft, entstehen als primäre Oxydationsstufen Peroxyde, die in manchen Fällen sich mit Wasser zu einem einfachen Oxyd und Hydroperoxyd umsetzen. Die primäre Peroxydbildung ist also ein konstanter Faktor, den die lebende Zelle nicht verändern kann und dem sie sich anpassen muß. Diese Anpassung gestaltet sich in dreifacher Weise:

1. Die Zelle produziert fermentartige, leicht oxydierbare Stoffe — Oxygenasen —, die den molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnehmen und zur Hälfte in aktiver Form an andere oxydierbare Körper abgeben (I. 7). Die Oxygenasen wirken in den meisten Fällen spezifisch. d. h. aus jeder Oxygenase entsteht durch Anlagern von molekularem Sauerstoff ein Peroxyd, das seinen aktiven Sauerstoff nur an einen bestimmten Atomkomplex abzugeben imstande ist. Diese Spezifität tritt bei der Tyrosinase (III, 2) und besonders bei den Purinoxydasen (III, 3) zum Vorschein. Bei der Phenolase kann dagegen die Oxygenase durch irgend einen anderen leicht oxydierbaren Stoff bzw. Peroxyd ersetzt werden.

2. Die oxydierende Wirkung der Peroxyde, die aus den Oxygenasen entstehen, kann durch Metallsalze, in ähnlicher Weise wie die von anderen Peroxyden, beträchtlich beschleunigt werden. Als Ersatz für Metallsalze produziert nun die lebende Zelle besondere Fermente — Peroxydasen —, durch die die Wirkung der Oxygenasen in hohem Maße beschleunigt wird. Allerdings sind bisher nur 2 Peroxydasen aufgefunden worden: die eine entspricht der Phenolase und bewirkt im Verein mit Peroxyden die gleichen Oxydationsreaktionen wie diese (IV, 1), die andere oxydiert im Verein mit Peroxyden Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser (IV, 2). Ob auch die übrigen Oxydasen als Systeme Oxygenase + Peroxydase oder nur als Systeme Oxygenase + Metallsalz aufzufassen sind, läßt sich zurzeit noch nicht entscheiden.

3. Als das häufigste Umsetzungsprodukt der organischen Peroxyde, die bei der langsamen Verbrennung von leicht oxydierbaren organischen Stoffen entstehen, tritt Hydroperoxyd auf, das in gewissen Fällen auch primär sich bilden kann (I, 5). Unter Umständen könnte sich daher Hydroperoxyd in der Zelle anhäufen und wegen seiner großen Diffusibilität die empfindlichen Anteile der Zelle schädigen. Um dieser Gefahr zu begegnen, produziert die lebende Zelle ein echtes Schutzferment — die Katalase —, die Hydroperoxyd mit größter Energie in Wasser und inerten Sauerstoff zerlegt. Höchst bemerkenswert ist aber hier, daß bei Anwesenheit von oxydierbaren Substraten eine Verteilung des Hydroperoxyds zwischen Peroxydase und Katalase stattfindet. Die Katalase verhindert also nicht die Verwertung des Hydroperoxyds durch die Peroxydase für Oxydationszwecke, sie fungiert nur als Regulator der Oxydationsprozesse.

Freilich sind in obiger Vorstellung gewaltige Lücken vorhanden. Sie stimmt aber mit den zurzeit bekannten chemischen und physiologischen

Tatsachen am besten überein und gibt zur weiteren planmäßigen Forschung lebhafte Anregung. Sie entspricht daher den Anforderungen, die man einer nutzbaren Theorie stellen kann.

VIII. Anhang.

Einheit der Assimilations- und Desassimilationsvorgänge.

Zum Schlusse soll hier auf den Zusammenhang zwischen den Assimilationsvorgängen und den Desassimilationsvorgängen hingewiesen werden.

Bekanntlich sind die Endprodukte der Desassimilation organischer Stoffe — Kohlensäure und Wasser — auch die Ausgangsprodukte der Assimilatinsvorgänge, die sich in chlorophyllhaltigen Pflanzen abspielen. Unter dem Einfluß der Sonnenstrahlung wird in diesen Kohlensäure in der Weise zersetzt, daß ihr sämtlicher Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird, während der Kohlenstoff zum Aufbau organischer Verbindungen benutzt wird. Über den Mechanismus der Kohlensäureassimilation sind zahlreiche Hypothesen aufgestellt worden. So gut wie bewiesen ist die grundlegende Auffassung *Baeyers* anzusehen, nach der in grünen Pflanzen Kohlendioxyd und Wasser in Formaldehyd und freien Sauerstoff umgewandelt werden:

$$\underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Formaldehyd}}{CH_2O} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O_2}$$

Das entstandene Formaldehyd, das das einfachste Kohlehydrat darstellt, wird weiter durch Polymerisation in Zuckerarten umgewandelt:

$$\underset{\text{Formaldehyd}}{6\,CH_2O} = \underset{\text{Glukose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

In der Tat läßt sich Formaldehyd auch künstlich in Zuckerarten mit großer Leichtigkeit überführen.

In welcher Weise aber der Zerfall der Kohlensäure und des Wassers in Formaldehyd und Sauerstoff in den grünen Pflanzen sich vollzieht, bleibt bisher noch nicht aufgeklärt. Aus Gründen, auf die wir hier nicht näher eingehen können, wurde von *Erlenmeyer* und von *Bach* bei der Spaltung der Kohlensäure eine intermediäre Peroxydbildung vorausgesetzt, wobei *Erlenmeyer* die Bildung von Hydroperoxyd, *Bach* die Bildung von Überkohlensäure annahm. Experimentell ließen sich aber diese Annahmen bisher mit Sicherheit nicht bestätigen. Bewiesen wurde seitdem nur, daß Peroxyde des Kohlenstoffs existenzfähig sind, da man ein ziemlich haltbares Kaliumpercarbonat darstellen konnte.

Vor einigen Jahren versuchte *H. Euler* die Zerlegung der Kohlensäure als einen Fall von verschiebbarem Gleichgewichtszustand zwischen Kohlensäure und Wasser einerseits und Formaldehyd und Sauerstoff andrerseits darzustellen:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows CH_2O + O_2.$$

In der Tat läßt sich Formaldehyd leicht zu Kohlensäure und Wasser unter Energieentbindung oxydieren. Wird dem System Kohlensäure + Wasser durch die Vermittlung des Chlorophylls strahlende Energie

zugeführt, so verschiebt sich das Gleichgewicht und das System wird in Formaldehyd + Sauerstoff verwandelt.

Diese Auffassung ist als eine sehr zutreffende zu bezeichnen, sie trägt aber der Tatsache keine Rechnung, daß Formaldehyd sich mit Sauerstoff nicht plötzlich vereinigt, sondern intermediäre peroxydartige Verbindungen eingeht, die leicht nachweisbar sind.

Auf Grund des allgemeinen Verhaltens der Aldehyde ist anzunehmen, daß bei der langsamen Verbrennung des Formaldehyds primär durch Anlagerung eines Sauerstoffmoleküls an die Carbonylgruppe ein Peroxyd von nachstehender Formel sich bildet:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C=O \quad + \quad \begin{matrix}O\\\|\\O\end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>O$$

Formaldehyd Peroxyd.

Peroxydartige Verbindungen, die drei miteinander verkettete Sauerstoffatome enthalten, sind durch die schönen Arbeiten von *C. Harries* und seinen Schülern bekannt worden. *Harries* stellte sie durch Behandeln von ungesättigten Kohlenstoffverbindungen mit Ozon her und belegte sie wohl zutreffend mit dem Namen Ozonide. (Daß diese Ozonide mit den *Schönbein*schen nichts zu schaffen haben, liegt auf der Hand.) Demnach soll bei der freiwilligen Oxydation des Formaldehyds primär ein Peroxyd entstehen, das als ein Methylenozonid aufzufassen ist. In die *Euler*sche umkehrbare Gleichung muß daher ein Zwischenglied eingeführt werden:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>O \rightleftarrows CH_2O + O_2$$

Peroxyd
(Methylenozonid).

Dies ist aber nicht das einzige Zwischenglied der Reaktion. Wie es zuerst von *Baeyer* hervorgehoben wurde, spielt Wasser bei der Kohlensäureassimilation eine wichtige Rolle, indem durch aufeinander folgende Wasseranlagerung und Wasserabspaltung Reaktionen herbeigeführt werden, die sonst nur sehr schwer vor sich gehen. Dementsprechend ist anzunehmen, daß das primär entstehende Methylenozonid Wasser aufnimmt und sich in das entsprechende Hydrat umwandelt, das nichts anderes als das Methylenhydroperoxyd ist:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>O \quad + \quad \begin{matrix}H\\OH\end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\!\begin{matrix}O.OH\\O.OH\end{matrix}$$

Methylenozonid Methylenhydroperoxyd.

Es ist leicht zu ersehen, daß das Methylenhydroperoxyd in Kohlensäure und Wasser unter Energieentbindung zerfallen muß, da die Peroxydgruppen . O . OH freie Energie enthalten:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\!\begin{matrix}O.OH\\O.OH\end{matrix} \quad = \quad CO_2 \quad + \quad 2\,H_2O.$$

In die *Euler*sche Gleichung kommt daher ein neues Zwischenglied, das Methylenhydroperoxyd. Der Gesamtvorgang läßt sich daher folgenderweise formulieren:

$$CO_2 + 2H_2O \rightleftarrows \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}O.OH\\O.OH\end{matrix} \rightleftarrows H_2O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!O \rightleftarrows$$
$$CH_2O + O_2 + H_2O$$

Will man also mit *Euler* die Kohlensäureassimilation als einen umkehrbaren Vorgang auffassen, so muß man auch annehmen, daß sie über dieselben Phasen, wie die Kohlenstoffdesassimilation, aber in entgegengesetzter Richtung verläuft. Der oxydative Abbau von organischen Stoffen geht unter Sauerstoffaufnahme und Peroxydbildung vor sich. Dementsprechend muß der entgegengesetzte Prozeß, der Aufbau von organischen Stoffen, unter Peroxydbildung und Sauerstoffentbindung vor sich gehen. Daß die intermediäre Bildung von Peroxyden bei der Zerlegung der Kohlensäure in grünen Pflanzen eine Rolle spielt, geht schon daraus hervor, daß Peroxyde die einzigen chemischen Körper sind, die bei gewöhnlicher Temperatur unter Sauerstoffentwicklung leicht zersetzbar sind.

Hierdurch wird dem biochemischen Kreislauf des Kohlenstoffs ein einheitliches chemisches Prinzip zugrunde gelegt. Dieses Prinzip fußt auf der Erkenntnis, daß biochemische Prozesse, wie viele andere, stufenweise über Zwischenreaktionen und Zwischenprodukte sich vollziehen. Auch diese Erkenntnis verdanken wir in erster Linie *Schönbein*. Schon vor etwa 60 Jahren schrieb er folgende geistvolle Zeilen, mit denen wir vorliegenden Beitrag schließen:

„Wiederholt habe ich die Ansicht ausgesprochen, daß, wo nicht alle, doch sehr viele chemische Verbindungen, namentlich aber diejenigen, welche der Sauerstoff mit den übrigen Elementen eingeht, nicht urplötzlich zustande kommen, sondern dieselben, wie einen Anfang und ein Ende, so auch eine Mitte haben, so daß die vollendete Bildung einer zusammengesetzten Materie gleichsam nur die Schlußszene eines aus mehreren Akten bestehenden chemischen Dramas sei. Beim Zusammentreffen des gewöhnlichen besonnten Sauerstoffs mit dem Valeraldehyd findet erst die Aktivierung dieses Elementes statt, dann die lockere Vergesellschaftung des veränderten Sauerstoffs mit dem Aldehyd und schließlich die Umsetzung beider Materien in Baldriansäure, während die gewöhnliche Vorstellung den Sauerstoff und das Aldehyd sozusagen Knall und Fall miteinander zu der genannten Säure sich verbinden läßt, ohne irgend welche Zwischenvorgänge anzunehmen. Daß man bisher die letzteren nicht beachtet hat, rührt hauptsächlich von der in vielen Fällen so rasch stattfindenden Aufeinanderfolge der verschiedenen Vorgänge her, welche bei chemischen Verbindungen Platz greifen, so daß nichts zwischen Anfang und Ende derselben zu liegen scheint. Niemand wird aber in Abrede stellen wollen, daß die Kenntnis der angedeuteten Vorgänge zum Ganzen der Wissenschaft ebensogut gehöre als diejenige der Endergebnisse, welche letzteren freilich ungleich leichter als die ersteren sich ermitteln lassen.“

Methoden und neuere Ergebnisse der Schweremessungen.

Von Dr. **Th. Niethammer,** Basel.

Wenn wir die Erde abbilden als Kugel von 1 *m* Radius und auf deren Oberfläche die Erhebungen der Kontinente mit ihren Gebirgen und die Senkungen des Meeresbodens in entsprechend verkleinerten Verhältnissen darstellen, so befinden sich die höchsten Bergspitzen rund 3 *mm* weiter vom Zentrum der Kugel entfernt als die tiefsten Stellen des Meeresbodens. Die Beobachtungen an der Erdoberfläche, die uns über den Aufbau der Erdmasse belehren sollen, erstrecken sich somit auf einen Bruchteil des Erdradius von höchstens drei Promille. Eine erhebliche Beschränkung erleidet unsere Kenntnis überdies noch dadurch, daß der feste Teil der Erdoberfläche, der uns direkt zugänglich ist, nur ein Viertel der Gesamtoberfläche ausmacht. Über den Zustand des Erdinnern erhalten wir also nur auf indirektem Wege Aufschluß aus Beobachtungen auf einem verhältnismäßig kleinen Teilstück.

Wenn die Massenverteilung im Erdinnern genau bekannt wäre, würde das *Newton*sche Gravitationsgesetz gestatten, die Größe der Anziehung für jeden beliebigen Punkt zu berechnen. Wenn wir aber umgekehrt in jedem Punkt außerhalb oder auf der Erdoberfläche die Anziehungswirkung kennen, so können wir daraus nicht auf die allgemeine Verteilung der Massen im Erdinnern zurückschließen. Das sehen wir leicht ein, wenn wir annehmen, die Masse der Erde sei auf irgend eine Weise aus homogenen, konzentrischen Kugelschalen aufgebaut, die Dichte sei also nur Funktion des Abstandes vom Zentrum. Die Anwendung des *Newton*schen Gravitationsgesetzes auf eine homogene Kugelschale führt zu dem bekannten Satz, die Anziehung auf einen Punkt außerhalb könne so berechnet werden, wie wenn die Gesamtmasse der Schale im Zentrum vereinigt wäre. Da wir nun die Gesamtmasse der Erde auf unendlich viele Arten so verteilen können, daß die Erde immer aus homogenen Kugelschalen zusammengesetzt erscheint, so ist in allen Fällen die Anziehung auf einen Punkt in demselben Abstand vom Zentrum außerhalb gleich groß. Wenn wir also auf der Oberfläche oder außerhalb auf einer zum Zentrum konzentrischen Kugelfläche die An-

ziehungskraft messen und dafür einen konstanten Wert erhalten, so sind wir nicht imstande, daraus Schlüsse über die spezielle Massenverteilung im Erdinnern zu ziehen; wir werden aber zu der allgemeinen sicheren Schlußfolgerung geführt, die Masse der Kugel sei aus homogenen, konzentrischen Kugelschalen aufgebaut.

Inwieweit diese Schlußfolgerung den Tatsachen entspreche, hängt freilich sehr von der Genauigkeit unserer Messung ab. Das Instrument, dessen wir uns vornehmlich zur Messung der Anziehungswirkung der Erde bedienen, ist das Pendel. Die Schwingungsdauer T eines mathematischen Pendels kann aus seiner Länge l und der Schwerkraft g berechnet werden: es ist bekanntlich

$$T = \pi \sqrt{\frac{l}{g}},$$

wenn unter T die halbe Zeitdauer verstanden wird, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Durchgängen des Pendels durch die Gleichgewichtslage in derselben Schwingungsrichtung vergeht. Die Länge l ist für ein mathematisches Pendel, das aus einem Massenpunkt an einem gewichtslosen Faden besteht, gleich dem Abstand des Massenpunktes vom Aufhängepunkt. Umgekehrt kann, wenn die Schwingungsdauer T und die Länge l bekannt sind, die Schwerkraft g berechnet werden. Zu den praktischen Bestimmungen der Schwere benutzt man ein physisches Pendel, d. h. einen Massenkörper von beliebiger Gestalt, den man um eine horizontale Achse schwingen läßt; für diesen kann die Länge l des mathematischen Pendels von gleicher Schwingungsdauer aus den Dimensionen und der Massenverteilung im Pendelkörper berechnet werden. Wenn es sich nur darum handelt, zu konstatieren, ob die Schwere Veränderungen erleide, brauchen wir die Kenntnis der Länge l nicht. Aus dem obigen Ausdruck für die Schwingungsdauer T folgt für 2 Orte, deren Schwerewerte g_1 und g_2 wir miteinander vergleichen wollen, daß

$$g_1 = \frac{\pi^2 l}{T_1^2} \quad \text{und} \quad g_2 = \frac{\pi^2 l}{T_2^2}$$

und somit $$g_2 : g_1 = T_1^2 : T_2^2,$$

wenn wir annehmen, wir hätten an beiden Orten die Schwingungszeiten T_1 und T_2 für dasselbe unveränderliche Pendel von der Länge l gefunden. Die Schwerewerte ändern sich also im umgekehrten Verhältnis der Quadrate der Schwingungszeiten. Die Werte g_1 und g_2 stellen aber nicht die reine Massenanziehung der Erde dar, sondern die Resultante aus der Massenanziehung und der Zentrifugalbeschleunigung infolge der Erdrotation. Unter der Schwerebeschleunigung oder Schwere schlechthin verstehen wir diese Resultante.

Wenn wir ein Pendel konstruieren, das unter 45° geographischer Breite im Meeresniveau eine Schwingungsdauer von genau einer halben

Sekunde aufweist, und seine Schwingungsdauer am Äquator wieder bestimmen, so erhalten wir dafür den Wert $0\overset{s}{\cdot}5006$. Begeben wir uns aber nach einem Ort von 80° geographischer Breite, so finden wir $0\overset{s}{\cdot}4995$. Wir schließen aus diesen Zahlen, die Massenverteilung im Innern könne nicht erheblich abweichen von einer Anordnung nach homogenen Kugelschalen, da die Schwerewerte sich nur um rund 2‰ vom Durchschnittswert in 45° geographischer Breite entfernen. Ein Teil der Abweichung fällt überdies der am Äquator stärker und unter 80° schwächer als bei 45° wirkenden Zentrifugalbeschleunigung zur Last. Zugleich erhellt aber auch daraus, daß wir die Schwingungsdauer des Pendels noch viel genauer bestimmen müssen, wenn wir kleine Unterschiede in der Anziehungswirkung der Erdmassen sicher feststellen wollen. Die Genauigkeit, die gegenwärtig bei relativen Bestimmungen der Schwerebeschleunigung nahezu erreicht wird, ist der tausendste Teil des Zentimeters (dritte Dezimalstelle von g in Zentimetern). Unsere Pendelformel gibt uns Auskunft, wie genau wir hierbei die Schwingungszeit des Pendels messen müssen. Aus

$$\frac{g_2}{g_1} = \frac{T_1^2}{T_2^2}$$

folgt
$$\frac{g_2 - g_1}{g_1} = -\frac{T_2^2 - T_1^2}{T_2^2} = -\frac{(T_2 - T_1)\,(T_2 + T_1)}{T_2^2}.$$

Bezeichnen wir den Unterschied der Schwingungszeiten $(T_2 - T_1)$ mit dT und entsprechend den Unterschied der Schwerebeschleunigungen mit dg, so lautet die obige Formel

$$\frac{dg}{g_1} = -\frac{T_2 + T_1}{T_2^2} \cdot dT.$$

Da T_1 und T_2 nicht merklich verschieden sind, können wir in genügender Annäherung $\frac{T_2 + T_1}{T_2^2}$ durch $\frac{T_1 + T_1}{T_1^2} = \frac{2}{T_1}$ ersetzen; der Zusammenhang zwischen Änderung der Schwere und Änderung der Schwingungszeit wird dann durch den einfachen Ausdruck gegeben:

$$dg = -\frac{2g_1}{T_1}\,dT \quad \text{oder} \quad dT = -\frac{T_1}{2} \cdot \frac{dg}{g_1}$$

Einer Schwereänderung von $dg = \pm 0{\cdot}001$ *cm* entspricht hiernach für ein Halbsekundenpendel ($T = 0\overset{s}{\cdot}5$) und $g = 981$ *cm sec*² eine Änderung der Schwingungsdauer von

$$dT = \mp \overset{s}{0}{\cdot}00000026 = \mp \overset{s}{2}{\cdot}6 \,.\, 10^{-7},$$

das heißt, wir müssen die Änderung der Schwingungsdauer des Pendels auf ± 2 bis 3 zehnmilliontel Sekunden bestimmen, wenn wir daraus die

Änderung der Schwerebeschleunigung auf $\pm$ 0·001 *cm* genau ableiten wollen. Es ist klar, daß man, um diese Genauigkeit zu erreichen, nicht einfach die Schwingungen des Pendels nach den Sekundenschlägen einer Uhr abzählen kann: man müßte ungefähr eine Million ungestörter Schwingungen abwarten und die verflossene Zeit in Uhrsekunden auf $\pm\, 0\overset{s}{\cdot}1$ angeben. Hierfür wäre nötig, daß das Pendel 6 Tage lang ununterbrochen in Schwingung bliebe. Ein frei schwingendes Pendel, das allein für solche Messungen in Betracht kommt, gelangt aber schon nach wenigen Stunden wegen des Luftwiderstandes und der Reibung an der Achse zur Ruhe; auch im luftleeren Raum kann die zur Beobachtung dienliche Dauer des Schwingens kaum über 10 Stunden erstreckt werden. Die Schwierigkeit wird gehoben durch die Anwendung der Koinzidenzmethode, deren Vorzüge sich folgendermaßen darlegen lassen. Die Schwingungsdauer des Pendels wird absichtlich etwas größer (oder kleiner) als $0\overset{s}{\cdot}5$ gemacht, etwa gleich $0\overset{s}{\cdot}508$; die ganze Schwingungsdauer ist dann gleich $1\overset{s}{\cdot}016$. Wird das Pendel in Schwingung versetzt, so erfolgt zunächst der Durchgang durch die Gleichgewichtslage im allgemeinen zwischen 2 Sekundenschlägen der Beobachtungsuhr. Da aber die Schwingungsdauer etwas größer als eine Sekunde ist, verspätet sich der Durchgang durch die Gleichgewichtslage immer mehr gegenüber den Uhrsekunden, bis schließlich der Durchgang und der Sekundenschlag in demselben Moment erfolgen. Wir notieren den Zeitpunkt dieser Koinzidenz und warten ab, bis sie wieder bei gleicher Schwingungsrichtung des Pendels eintritt; es sei das nach c Uhrsekunden der Fall gewesen. In dieser Zwischenzeit, der sogenannten Koinzidenzdauer, hat nun das Pendel eine ganze Schwingung weniger ausgeführt, als die Uhr Sekunden angegeben hat. Die Zahl der ganzen Schwingungen beträgt also (c—1) und die ganze Schwingungsdauer 2 T ist somit gleich

$$2\,T = \frac{c}{c-1} \text{ Sekunden,}$$

die einfache Schwingungsdauer also gleich

$$T = \frac{c}{2\,(c-1)} \text{ Sekunden.}$$

Zwischen 2 Koinzidenzen in gleicher Schwingungsrichtung findet je eine Koinzidenz bei entgegengesetzter Richtung statt; haben wir schon diese beobachtet, um die Dauer des Abwartens abzukürzen, und für diese „einfache“ Koinzidenzdauer c′ Sekunden erhalten, so ist offenbar

$$2\,c' = c$$

und T erhält man aus c′ nach dem Ausdruck

$$T = \frac{c'}{2\,c'-1}$$

Nehmen wir nun an, wir hätten beim Abzählen der Koinzidenzdauer c' einen Fehler gemacht, z. B. von dc' Sekunden, also c' + dc' statt richtigerweise c' beobachtet; dann berechnen wir T aus dem fehlerhaften Ausdruck

$$T' = \frac{c' + dc'}{2(c' + dc') - 1}$$

Der Fehler in T infolge der um dc' falschen Koinzidenzdauer beträgt also

$$dT = T' - T = -\frac{dc'}{(2c' - 1)\{2(c' + dc') - 1\}}$$

oder wenn wir die unbedeutende Vernachlässigung begehen, im Nenner an Stelle von (c' + dc') wieder c' zu setzen;

$$dT = -\frac{dc'}{(2c' - 1)^2}$$

Diese Formel sagt über den Vorteil der Koinzidenzmethode folgendes aus. Für $T = 0\overset{s}{.}508$ ist abgerundet $c' = 32^s$; hat man nun irrtümlicherweise $c' = 31^s$ beobachtet und somit einen Fehler von $dc' = 1^s$ begangen, so ist der Fehler in der berechneten Schwingungsdauer T nicht gleich $\frac{1}{63}$, sondern gleich $\frac{1^s}{63^2}$ oder rund gleich $\frac{1^s}{4000}$. Wenn nun der Fehler in T nur ± 2 bis $3 \cdot 10^{-7}$ Sekunden betragen soll, so muß die Koinzidenzdauer auf $\pm 0\overset{s}{.}001$ genau bestimmt werden. Diese Genauigkeit ist unschwer zu erreichen mittelst eines von *v. Sterneck* konstruierten Apparates; er gestattet den einzelnen Koinzidenzmoment auf ca. $\pm 0\overset{s}{.}1$ bis $\pm 0\overset{s}{.}2$ genau zu beobachten. Das Pendel lassen wir sodann nicht nur von der ersten bis zur zweiten Koinzidenz schwingen, sondern warten etwa 100 Koinzidenzperioden ab und bilden die Differenz zwischen der 1. und 101. Koinzidenz, ebenso zwischen der 2. und 102. usf. bis etwa zur 10. und 110. Koinzidenz; mitteln wir sodann die 10 Werte und dividieren durch 100, so erhalten wir die einfache Koinzidenzdauer mit der erwünschten Genauigkeit, ohne daß das Pendel länger als eine Stunde zu schwingen braucht. In der Praxis begnügt man sich meistens schon mit 10 Werten der 60fachen Koinzidenzdauer und zieht vor, durch Wiederholung des Versuches mit verschiedenen Pendeln eine größere Genauigkeit zu erzielen.

Die Schwingungsdauer eines Pendels ist nicht allein von der Schwerebeschleunigung abhängig, sondern noch von einer Reihe anderer Faktoren. Die Formel $T = \pi\sqrt{\frac{l}{g}}$ gibt nur den Zusammenhang zwischen der Schwere g und der Schwingungsdauer T für eine bestimmte, unveränderlich angenommene Pendellänge l. Die Länge l unterliegt aber wirklichen oder scheinbaren Änderungen, die beide die Schwingungsdauer unabhängig von der Schwere beeinflussen. Wenn wir also an zwei Orten die Schwingungsdauer des Pendels unter verschiedenen, äußeren Umständen bestimmen, so ist die beobachtete Differenz der Schwingungszeiten die Resultante aus der Wirkung

der Schwereänderung und den die Pendellänge ändernden Faktoren. Es ist somit notwendig, deren Einfluß ebenso genau zu bestimmen wie die Schwingungszeit selbst. In dieser Hinsicht ist die Methode der relativen Schweremessung im letzten Jahrzehnt sehr verbessert und verschärft worden. 5 Faktoren beeinflussen die Schwingungsdauer wesentlich verschieden von Ort zu Ort, unabhängig von der Schwere:

1. Amplitude: Die Schwingungsdauer eines Pendels ist nicht, wie die Formel $T = \pi \sqrt{\frac{l}{g}}$ aussagt, von der Amplitude vollständig unabhängig, sondern nimmt mit wachsender Amplitude zu. Die Schwingungsdauer eines Halbsekundenpendels wird in der 7. Dezimalstelle nur dann nicht mehr beeinflußt, wenn die Amplitude unterhalb 4 Bogenminuten bleibt: für eine Amplitude von 20 Bogenminuten ist die Schwingungsdauer schon um $10^s . 10^{-7}$ größer als bei Amplituden unterhalb 4 Bogenminuten. Man vermindert deshalb die bei Amplituden über 4′ beobachteten Schwingungszeiten um die durch Amplitude bedingte Vermehrung, d. h. man reduziert die beobachtete Schwingungsdauer auf unendlich kleine Amplitude.

2. Temperatur. Die üblich verwendeten Pendel bestehen aus Messing oder Bronze, also aus Legierungen, die sich mit zunehmender Temperatur beträchtlich ausdehnen. Erhöhung der Temperatur um 1° C vergrößert die Schwingungsdauer eines solchen Pendels um rund $50^s . 10^{-7}$. Innerhalb der Temperaturgrenzen, die bei Pendelmessungen in Betracht kommen, kann die Längenänderung des Pendels und auch die Änderung der Schwingungsdauer proportional der Temperaturänderung angenommen werden. Damit man den Einfluß der Temperaturänderung bis auf $\pm 1^s . 10^{-7}$ genau berücksichtigen kann, muß einerseits die durchschnittliche Temperatur der Pendelstange auf $\pm {}^1/_{50}{}^0$ C und andrerseits die Änderung der Schwingungsdauer pro 1° C Temperaturänderung, die sogenannte Temperaturkonstante des Pendels, auf rund $^1/_5$% genau bekannt sein. Diese wird durch einen besonderen Versuch bestimmt, indem man die Schwingungszeit des Pendels wiederholt unter denselben Umständen bei tiefer und hoher Temperatur mißt. Schwieriger ist die genaue Ermittlung der durchschnittlichen Temperatur der Pendelstange auf Feldstationen, wo man nicht immer über Räumlichkeiten mit konstanten Temperaturverhältnissen verfügt; bei Temperaturänderungen wird aber infolge der verschiedenen thermischen Trägheit die Angabe des Thermometers nicht genau mit der Temperatur der Pendelstange übereinstimmen. Man hat auf verschiedenem Wege die hieraus resultierende Unsicherheit zu vermeiden oder zu eliminieren gesucht. So hat man zum Beispiel die Bestimmungen der Schwingungszeit über einen vollen Tag erstreckt, um sowohl bei fallender als steigender Temperatur zu beobachten, in der Annahme, daß dann wenigstens das Mittel der abgelesenen Temperaturen richtig sei. Einfacher gelangt man zum Ziele, wenn man das Thermometer auf die Trägheit, mit der die Pendelstange den äußeren Temperaturschwankungen folgt, abstimmt; hierzu gibt man

dem Thermometer ein lang ausgezogenes Gefäß, das man in die durchbohrte Stange eines Pendelkörpers steckt. In neuerer Zeit hat man auch mit Pendeln aus der gegen Temperaturänderungen unempfindlichen Nickelstahllegierung Versuche gemacht, die recht befriedigend ausgefallen sind.

3. Luftdruck. Das schwingende Pendel hat den Widerstand der umgebenden Luft zu überwinden; es erleidet ferner durch die Luft einen Auftrieb. Die Resultante beider Wirkungen besteht in einer Vergrößerung der Schwingungsdauer bei zunehmendem Luftdruck. Der Einfluß der Luftdruckänderung wird genügend genau berücksichtigt, wenn man die Änderung der Schwingungsdauer der Änderung der Luftdichte proportional setzt. Wie die Temperaturkonstante, bestimmt man die Luftdichtekonstante des Pendels dadurch, daß man die Schwingungsdauer bei möglichst verschiedenem, künstlich erzeugtem Luftdrucke mißt. Luftdichtekonstante heißt die Änderung der Schwingungsdauer, wenn man von der Luftdichte 1 (bei 760 *mm*, 0° C unter 45° geographischer Breite) zur Luftdichte 0 (im luftleeren Raum) übergeht.

4. Mitschwingen. Die Schwingungen des Pendels werden an der Achse auf das Lager und dadurch auf das Stativ übertragen, das in Mitschwingung geratet. Die Wirkung dieser erzwungenen Bewegung des Stativs besteht darin, daß das Pendel gleichsam um eine Achse schwingt, die etwas über der Auflagerungsfläche liegt. Auf diese Beeinflussung der Schwingungszeit, die man anfänglich bei relativen Schweremessungen wegen des geringen Gewichtes der Halbsekundenpendel (von ca. 1 *kg*) und der massiven Konstruktion des Stativs glaubte vernachlässigen zu können, wurde man erst aufmerksam, als zwei Beobachter verschiedener Länder auf derselben Feldstation die Schwingungszeiten ihrer Pendel bestimmten und daraus Schwerewerte erhielten, die nicht innerhalb der erwarteten Genauigkeit miteinander übereinstimmten. Die Änderung, welche die Schwingungsdauer durch das Mitschwingen erleidet, kann wesentlich nach zwei verschiedenen Methoden gemessen werden, einer statischen oder einer dynamischen. Bei der statischen wird auf das Lager ein horizontaler Zug oder Druck ausgeübt; die dadurch erzeugte Verschiebung kann gemessen und daraus die Größe der durch das schwingende Pendel hervorgerufenen Bewegung des Stativs berechnet werden. Bei der dynamischen Methode wird nicht ein einmaliger, sondern ein periodischer Druck auf das Stativ ausgeübt; die Größe des Mitschwingens wird dann daran ersichtlich, daß ein anfänglich ruhig hangendes Pendel langsamer oder schneller in Schwingung gerät; die Periode des ausgeübten Druckes muß nur mit dem ein- oder mehrfachen Wert der ganzen Schwingungsdauer des Pendels übereinstimmen. Je nach Art der Aufstellung des Stativs wird das Mitschwingen und damit die Schwingungsdauer sehr verschieden ausfallen; die Änderung der Schwingungsdauer kann, wenn das Stativ auf weichem Untergrund steht, 50 und mehr Einheiten der 7. Dezimalstelle betragen gegenüber der Aufstellung auf solidem Mauerwerk.

5. Uhrgang. Wenn die Uhr, nach welcher die Koinzidenzmomente beobachtet werden, nicht richtige Sekunden schlägt, so messen wir die Schwingungsdauer in falschem Maß. Wenn das Maß konstant falsch wäre an den verschiedenen Beobachtungsstationen, so würde sein Fehlereinfluß auf die aus der Differenz der Schwingungszeiten berechneten Schweredifferenz wieder herausfallen. Trotz aller Vervollkommnungen weisen aber auch die besten Uhren Gangänderungen auf, die das zulässige Maß übersteigen. Denn wenn die Uhr in 24 Stunden nur um 1 Sekunde vor- oder nachgegangen ist gegenüber der richtigen Zeit, so wird die in Uhrsekunden ausgedrückte Schwingungszeit des Halbsekundenpendels um $\pm 0\overset{s}{\cdot}5 : 60.60.24 = \pm 58$ Einheiten der 7. Dezimalstelle falsch. Aber auch wenn die Uhr nach 24 Stunden wieder die richtige Zeit zeigt wie zu Anfang, so kann ihre Sekundenlänge innerhalb dieses Intervalles bald zu groß und zu klein gewesen sein und dadurch die beobachtete Schwingungsdauer merklich fälschen. Es resultiert daraus die Notwendigkeit, einerseits den Gang der Uhr in 24 Stunden auf $\pm {}^1/_{50}$ bis $\pm {}^1/_{30}$ Sekunden genau zu bestimmen und andrerseits die Messung der Schwingungszeiten über mehrere Stunden zu erstrecken, um kurzdauernde Gangschwankungen zu eliminieren. Dieses gelingt um so vollständiger, je regelmäßiger der Gang der Uhr ist; man verwendet deshalb in neuerer Zeit keine Chronometer mehr, sondern gute Pendeluhren, wie sie auf Sternwarten zu astronomischen Zwecken dienen. Um die Größe der Uhrsekunden kennen zu lernen, verfährt man analog, wie man die Länge eines fehlerhaften Maßstabes bestimmt, d. h. man vergleicht in zwei Zeitpunkten die Angabe der Uhr mit der richtigen Zeit; sind dann mehr oder weniger Uhrsekunden verflossen als richtige Sekunden, so geht die Uhr vor oder nach. Die Uhrzeit mit der richtigen Zeit vergleichen heißt den Uhrfehler bestimmen, was durch eine astronomische Zeitbestimmung geschieht. Das ist die heute noch am meisten übliche Methode, relative Pendelmessungen auf richtige Uhrsekunden zurückzuführen. Sie hat den großen Vorteil, daß der Beobachter auf einer Feldstation unabhängig ist von weiteren Mitarbeitern, indem er selbst mit einem geeigneten Instrumente die Zeitbestimmungen ausführt, aber auch den Nachteil, daß die Messungen oft durch Ungunst der Witterung verzögert werden; die vollständige Erledigung einer Schwerestation erfordert durchschnittlich einen Zeitaufwand von einer Woche. Ein rascheres Arbeiten wird ermöglicht, wenn die Beobachtungsuhr durch telegraphische Vergleichung mit einer unter ständiger Kontrolle gehaltenen Sternwartenuhr verglichen wird. Bei länger andauernder, ungünstiger Witterung kann aber, wenn nicht so vorzügliche Einrichtungen vorhanden sind, wie sie z. B. im Uhrenkeller des geodätischen Instituts zu Potsdam bestehen, der durchschnittliche Gang der Sternwartenuhr, der aus zwei weit auseinanderliegenden Zeitbestimmungen folgt, vom momentanen Gang zur Zeit der Vergleichungen für die Pendelmessungen erheblich abweichen, wodurch der Gang der Koinzidenzuhr und die damit beobachtete Schwin-

gungszeit gefälscht wird. Um auch diesem Übelstande zu entgehen, kann man ein anderes Maß für die Zeitmessung statt der auf die Umdrehung der Erde basierten Sekunde wählen: das geeignetste Mittel hierzu bietet wieder die Periode eines frei schwingenden Pendels, das die regelmäßigste Bewegung darstellt, die uns möglich ist zu erzeugen. Definieren wir als Zeiteinheit die Dauer der Schwingung eines bestimmten Pendels an einem bestimmten Orte, so können wir die Schwingungsdauer eines zweiten Pendels an verschiedenen Orten ausdrücken in der Zeiteinheit der Schwingungsdauer des „Zeitpendels". Das erreichen wir indirekt dadurch, daß wir gleichzeitig die Schwingungszeiten beider Pendel mit derselben Uhr bestimmen; die Uhr spielt dann nur die Rolle einer Vermittlerin, indem ihre Sekunden durch eine Telegraphenleitung an beide Orte übertragen werden. Diese Methode ist tatsächlich in Gebrauch[1]) und liefert gute Resultate. Sie würde sich dadurch noch praktischer gestalten lassen, daß man an der Referenz- und Feldstation besondere Uhren verwendet und diese unmittelbar vor Beginn und nach Schluß der ganzen Messungsreihe, die über ca. 12 Stunden zu erstrecken wäre, telegraphisch miteinander vergleicht. An der Referenzstation könnte die Arbeit dadurch auf ein Minimum beschränkt werden, daß man das „Zeitpendel" im luftleeren Raum schwingen läßt. Um die Unveränderlichkeit des Zeitpendels festzustellen, würde es genügen, seine absolute Schwingungsdauer durch astronomische Zeitbestimmungen von Zeit zu Zeit an die übliche, durch die Erdrotation definierte Zeiteinheit der Sekunde anzuschließen.

Wenn wir mit einem individuell untersuchten Pendel unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen die Schwere für zwei unter sehr verschiedener geographischer Breite gelegene Orte bestimmen, erhalten wir bekanntlich Unterschiede der Schwerebeschleunigungen, die sich nicht mehr durch die Annahme einer aus homogenen, konzentrischen Kugelschalen aufgebauten Erde vereinigen lassen. So ist beispielsweise durch relative Messung die Schwerebeschleunigung in Hammerfest und Rangun (Hinterindien) zu folgenden Werten gefunden worden, indem beide Stationen direkt oder indirekt an Potsdam, wo eine genaue, absolute Bestimmung der Schwerebeschleunigung mittelst des Reversionspendels stattgefunden hat, angeschlossen wurden:

Station	Geogr. Breite φ	Geogr. Länge λ östl. Greenw.	Beobachtete, aufs Meeresniveau reduzierte Schwere
Hammerfest . . .	70° 40′.2	23° 40′.3	982.650 *cm/sec*²
Rangun	16° 48′.3	96° 10′.1	978.501 *cm/sec*²

Daraus folgt das sichere Resultat, es nehme die Schwerebeschleunigung vom Äquator gegen die Pole hin zu. Bekanntlich war *Richer* anläßlich der Expedition nach Cayenne im Jahre 1672 zur Bestimmung der Marsparallaxe zum erstenmal auf diese Tatsache gestoßen und *Newton* hatte darin eine Bestätigung seiner Ansicht, daß die Erde als abgeplattetes Rotationsellipsoid aufgefaßt werden könne, erkannt.

---

[1]) In Württemberg

Eine weitere Verwertung dieser Beobachtungsdaten wird erst möglich, wenn wir Sätze aus der Lehre der Anziehung, der Potentialtheorie, zu Hilfe ziehen. Das Meeresniveau bildet als Fläche, die überall senkrecht zur Richtung der Schwere steht, eine sogenannte Niveau- oder Gleichgewichtsfläche. Es ist Aufgabe der mathematischen Analyse festzustellen, welche Form diese Gleichgewichtsfläche habe und was für ein Zusammenhang zwischen der Form der Gleichgewichtsfläche und der Schwereänderung bei gegebener Rotationsgeschwindigkeit bestehe; wenn sich die Massenverteilung im Erdinnern durch eine Formel ausdrücken läßt, kann das Problem der strengen mathematischen Behandlung unterworfen werden. Eine allgemeine Beziehung zwischen der Form der Gleichgewichtsfläche und der Schwereänderung vom Äquator zum Pol läßt sich jedoch angeben ohne Kenntnis der genauen Massenverteilung; es muß ihr lediglich eine einschränkende Bedingung auferlegt werden. Diese Beziehung ist unter dem Namen des *Clairaut*schen Theorems bekannt. Wenn 2a den Äquatordurchmesser der Gleichgewichtsfläche, die als Rotationsfläche aufgefaßt wird, und 2b den Polardurchmesser bezeichnet, g_a die Schwere am Äquator und g_p die Schwere am Pol, ω die Zentrifugalbeschleunigung infolge der Erdrotation am Äquator, dann sagt das *Clairaut*sche Theorem aus, wenn $\frac{a-b}{a} = \mathfrak{a}$, $\frac{g_p - g_a}{g_a} = \mathfrak{b}$, $\frac{\omega^2 a}{g_a} = \mathfrak{c}$ gesetzt wird, es sei

$$\mathfrak{a} + \mathfrak{b} = \frac{5}{2} \cdot \mathfrak{c}$$

Hiernach kann, wenn $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{c}$ als bekannt vorausgesetzt werden, die Abplattung $\mathfrak{a}$, also die allgemeine Form der Gleichgewichtsfläche berechnet werden.

Die wesentliche Annahme, die der Ableitung des *Clairaut*schen Theorems zugrunde liegt, ist die: es sei die Masse in der Erde dermaßen verteilt, daß die Schwere außerhalb in erster Annäherung so berechnet werden könne, wie wenn die Erde eine aus homogenen, konzentrischen Schalen aufgebaute Kugel wäre.

Das Gesetz für die Änderung der Schwere auf der Gleichgewichtsfläche läßt sich in allgemeiner Form, die sich an eine beliebige Massenverteilung anpassen läßt, aufstellen; unter der Voraussetzung, daß die Massenverteilung symmetrisch um die Rotationsachse und symmetrisch zur Äquatorebene angeordnet sei, nimmt es die einfache Gestalt an:

$$\gamma_0 = g_a (1 + \mathfrak{b}_2 \sin^2\varphi + \mathfrak{b}_4 \sin^4\varphi + \ldots)$$

wo γ_0 die Schwere in der geographischen Breite φ im Meeresniveau bezeichnet und $\mathfrak{b}_2$, $\mathfrak{b}_4$ . . . Konstanten bedeuten. Durch zahlreiche Schwerebestimmungen in sehr verschiedenen geographischen Breiten wird erwiesen, daß den Beobachtungswerten schon durch den einfachen Ausdruck

$$\gamma_0 = g_a (1 + \mathfrak{b} \sin^2\varphi)$$

vollkommen genügt werden kann. Wenden wir dieses Gesetz auf die beiden

Stationen Hammerfest und Rangun an, so können wir die Konstanten g_a und $b = \frac{g_p - g_a}{g_a}$ berechnen; aus

$$\begin{aligned} &\text{Hammerfest:} \quad \gamma_1 = 982.650\ cm = g_a(1 + b \sin^2\varphi_1) \\ &\text{Rangun:} \quad \gamma_2 = 978.501\ cm = g_a(1 + b \sin^2\varphi_2) \end{aligned}$$

folgt:

$$g_a = \frac{\gamma_1 \sin^2\varphi_2 - \gamma_2 \sin^2\varphi_1}{\sin^2\varphi_2 - \sin^2\varphi_1} = 978.071\ cm$$

$$b = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{g_a(\sin^2\varphi_2 - \sin^2\varphi_1)} = 0{\cdot}005258$$

Führen wir diesen Wert von b in das *Clairaut*sche Theorem ein und ferner den bekannten Wert für die Winkelgeschwindigkeit ω der Erdrotation [1]):

$\omega = \frac{2\pi}{86164{\cdot}09}$ und für c somit: $c = \frac{\omega^2 a}{g_a} = 0{\cdot}003467$, wenn a nach *Bessels* Erddimensionen gleich 6377·4 *km* angenommen wird, so erhalten wir für die Abplattung der Gleichgewichtsfläche:

$$\alpha = \frac{5}{2} c - b = 0{\cdot}008668 - 0{\cdot}005258 = 0{\cdot}003410 \text{ oder } \alpha = 1:293.$$

Der einfache Versuch, mittelst eines invariabeln Pendels die Schwere an 2 Orten zu bestimmen, lehrt uns die Abplattung der Erde kennen, und zwar mit einer Genauigkeit, die bedeutend größer ist als diejenige des Abplattungswertes, der von der berühmten französischen Kommission zur definitiven Feststellung der Länge des Meters aus der Verbindung der französischen Erdmessung (1792–1808) mit der peruanischen abgeleitet wurde.

Wenn nicht nur 2 Stationen, sondern eine große Zahl über die feste Erdoberfläche verteilter Stationen vorliegen, ist das Verfahren zur Berechnung der Abplattung dem geschilderten ganz analog: die beiden Konstanten g_a und b werden aus der Gesamtheit sämtlicher Schwerewerte, die auf denselben Ausgangspunkt der absoluten Schwere bezogen werden, nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Während *Helmert* einer derartigen Ausgleichung im Jahre 1884 nur 122 Schwerestationen zugrunde legen konnte, standen im Jahre 1901 die Resultate relativer Schweremessungen auf nahezu 1400 Stationen zur Verfügung; ihre Zahl ist bis 1909 auf rund 2600 gestiegen. Aus dem bis 1909 vorliegenden Material hat *Helmert* folgenden Ausdruck für die normale Schwere im Meeresniveau abgeleitet [2]):

---

[1]) Die Dauer der Rotation der Erde um ihre Achse beträgt sehr nahe 1 Sterntag = 86164·09 mittlere Sekunden.

[2]) Vgl. *F. R. Helmert*, Der normale Teil der Schwerkraft im Meeresniveau. Sitzungsberichte der königlich preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1901, Bd. 1, S. 328 ff.

$$\gamma_0 = \overset{cm}{978.046} (1 + 0{\cdot}005302 \sin^2\varphi - 0{\cdot}000007 \sin^2 2\varphi)$$

mit der entsprechenden Abplattung:

$$\alpha = 1:298{\cdot}3.$$

Sämtliche relativen Messungen sind hierfür auf den von *v. Sterneck* angenommenen Wert der Schwere für das militär-geographische Institut in Wien bezogen. Eine in den Jahren 1898 bis 1904 von *Kühnen* und *Furtwängler* durchgeführte, absolute Bestimmung der Schwerebeschleunigung [1]) mittelst des Reversionspendels im königlich preußischen geodätischen Institut zu Potsdam hat ergeben, daß das von *Sterneck* eingeführte, sogenannte Wiener System, das auf der *Oppolzer*schen absoluten Bestimmung der Schwere für Wien beruht, um 0·016 *cm/sec.*² zu hoch sei. Im absoluten Potsdamer System wird somit die Schwere im Meeresniveau durch den Ausdruck

$$\gamma_0 = \overset{cm}{978.030} (1 + 0{\cdot}005302 \sin^2\varphi - 0{\cdot}000007 \sin^2 2\varphi)$$

gegeben. Eine Tabulierung von γ_0 für die Breiten $\varphi = 0^0$ bis $\varphi = 80^0$, von 10′ zu 10′ fortschreitend, findet sich in *Albrechts* Formeln und Hilfstafeln, 4. Auflage, 1908, Seite 296 und 297.

Bei der Ableitung der Formel für γ_0 ergaben sich einige weitere, nicht unwichtige Resultate. Zunächst folgte aus der Vergleichung der beobachteten Werte mit den aus der Formel berechneten, daß zwischen der Nord- und Südhälfte der Erdkugel kein systematischer Unterschied bestehe, daß also kein Glied mit $\sin^3\varphi$, das beim Übergang von der Südhälfte zur Nordhälfte das Zeichen wechseln würde, einzuführen sei: damit wird die Annahme einer im allgemeinen zur Äquatorebene symmetrischen Massenanordnung als richtig bestätigt. Ferner ließ sich auch keine systematische Abhängigkeit von der geographischen Länge nachweisen: die Gleichgewichtsfläche kann also im großen und ganzen als Rotationsfläche aufgefaßt werden. Dagegen zeigte sich auffallend der schon länger bekannte Unterschied zwischen den Schwerewerten längs der Steilküste der Ozeane und den Schwerewerten im Innern der Kontinente. Dieser Unterschied ist in verschiedenen geographischen Breiten und Längen wesentlich gleich groß: er beträgt durchschnittlich:

$$g_{(\text{Küste})} - g_{(\text{Kontinent})} = +\,0{\cdot}036\ cm/sec^2.$$

Um diesen Betrag wurden die g-Werte der Küstenstationen vermindert und dann zusammen mit den g-Werten der Inlandstationen der Ableitung des Ausdruckes für γ_0 zugrunde gelegt. Zwischen den berechneten Werten γ_0 und den Mittelwerten der beobachteten g_0 bestehen folgende Differenzen $\gamma_0 - g_0$ für Zonen von je 10⁰ geographischer Breite (die Gewichtszahlen sind annähernd der Zahl der Stationen proportional):

---

[1]) Siehe *F. Kühnen* und *Ph. Furtwängler*, Bestimmung der absoluten Größe der Schwerkraft zu Potsdam mit Reversionspendeln. Veröffentlichung des königl. preußischen geodätischen Instituts, neue Folge Nr. 27.

Zone		$\gamma_0 - g_0$		Gewicht
0 bis 10	. . . .	— 0·007	*cm/sec*²	24
10 „ 20	. . . .	0·000	„	25
20 „ 30	. . . .	+ 0·020	„	26
30 „ 40	. . . .	— 0·006	„	46
40 „ 50	. . . .	— 0·006	„	69
50 „ 60	. . . .	— 0·011	„	64
60 „ 70	. . . .	+ 0·007	„	33
70 „ 80	. . . .	+ 0·003	„	12

Die Differenzen $\gamma_0 - g_0$ lassen erkennen, daß die Mittelwerte der beobachteten g_0 sich gut durch den Ausdruck für γ_0 darstellen lassen; auffallend ist nur der große positive Wert in der Zone von 20° bis 30° geographischer Breite. *Helmert* weist darauf hin, daß alle Stationen dieser Gruppe (18 von der Küste des Roten Meeres, 1 aus Ostasien, 4 aus Westafrika, 4 aus Amerika) vorherrschend kleine g-Werte aufweisen, ausgenommen die Stationen in Westafrika.

In die Formel für γ_0 hat *Helmert* auch ein Glied mit $\sin^2 2\varphi$ eingeführt, das im allgemeinen Ausdruck (S. 150) dem Glied vierter Ordnung $\mathfrak{b}_4 \sin^4\varphi$ entspricht. Aus den Beobachtungswerten findet *Helmert* für den Zahlenwert des Koeffizienten dieses Gliedes $-0{\cdot}000002 \pm 0{\cdot}000013$. Da wegen der großen Unsicherheit dieser Wert nicht als verbürgt angesehen werden kann, hat *Helmert* den von *Wiechert* und *Darwin* aus theoretischen Betrachtungen abgeleiteten Wert $-0{\cdot}000007$ dafür eingeführt. *Wiechert* geht von folgenden Überlegungen aus[1]): Aus dem Wert der mittleren Erddichte (5·52) und dem Wert der Gesteinsdichte an der Erdoberfläche (2·6 bis 3·0) sowie aus den Beobachtungsdaten über die Abplattung der Erde und über die Präzession und Nutation folgt, daß die Massen im Erdinnern erheblich dichter sein müssen als an der Erdoberfläche. Da sich die Massen durch Druck nicht erheblich komprimieren lassen, kann die Dichtevermehrung im Innern nicht eine Folge des zunehmenden Druckes sein; man wird die Zunahme der Dichte vielmehr durch Massen von höherem spezifischem Gewicht zu erklären versuchen. *Wiechert* setzt deshalb voraus, die Erdmasse sei zusammengesetzt aus einem Kern von konstanter Dichte und einer Schale von konstanter Dichte; Kern und Schale seien durch eine Niveaufläche getrennt. Es folgt dann, daß der beobachteten Schwere entsprochen werden könne durch die Annahme, es habe der Kern eine Dichte von 8·2, wenn die Dichte des Mantels gleich 3·2 gesetzt wird; der Äquatorialradius des Kernes beträgt 0·78 vom Äquatorradius der Erde und die Abplattung des Kernes verhält sich zur Abplattung der Erde wie 92 : 100. Für den Koeffizienten des in $\sin^2 2\varphi$ multiplizierten Gliedes folgt $-0{\cdot}000007$. Die *Wiechert*schen Angaben gewinnen Vertrauen dadurch, daß die Dichte

---

[1]) Vgl. *E. Wiechert,* Über die Massenverteilung im Innern der Erde. Nachrichten von der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Math.-physikalische Klasse, aus dem Jahre 1897.

des Kernes etwas größer ist als die Dichte des Eisens, das in hervorragendem Maße am Aufbau der Weltkörper beteiligt ist. Nicht unwesentlich erscheint auch, daß durch die Einführung des *Wiechert*schen Zahlenwertes die berechneten Werte γ_0 und die beobachteten Werte g_0 in bessere Übereinstimmung gebracht werden.

Dem numerischen Ausdruck für γ_0 entspricht eine durchschnittliche, gewissermaßen ausgeglichene Massenverteilung in der Erde. Die Gleichgewichtsfläche im Meeresniveau für diese Massenverteilung nennt man das Sphäroid; auf dieses bezieht sich die aus dem *Clairaut*schen Theorem abgeleitete Abplattung. Die aus der Änderung der Schwere vom Äquator zum Pol berechnete Abplattung bildet eine wertvolle Bestätigung des Wertes, der aus den Breitengradmessungen ermittelt werden kann. Das Sphäroid, das der Formel für γ_0 entspricht, ist allerdings nicht identisch mit dem Ellipsoide gleicher Abplattung; die Abweichungen beider Flächen voneinander sind aber so gering, daß den Bedürfnissen der rechnenden Geodäsie durch das mathematisch einfacher zu definierende Ellipsoid vollkommen genügt wird. Mit der Kenntnis der Größe der Halbachsen des Ellipsoids und dessen Abplattung sind die Ziele der Erdmessung nicht erreicht; die Figur der Erde sehen wir erst als bekannt an, wenn wir die Abweichungen des Geoides vom Ellipsoid oder Sphäroid angeben können. Unter dem Geoid versteht man diejenige Fläche, die im Meeresniveau senkrecht steht zur Richtung der Schwerkraft. Die Oberfläche des Meeres bildet — von der Wirkung der Gezeiten, von Winddruck u. dgl. abgesehen — einen Teil des Geoides; unter den Kontinenten kann man sich das Geoid dadurch sichtbar gemacht denken, daß man das Meerwasser in einen unendlich schmalen Kanal fließen und sich darin einstellen läßt. Die Normale zum Ellipsoid und die Normale zum Geoid, die Lotrichtung, fallen im allgemeinen nicht zusammen, sondern bilden einen kleinen Winkel miteinander, den man die Lotabweichung nennt. Relativ läßt sich die Lotabweichung bestimmen, wenn man die Differenz der geographischen Breite und Länge gegen einen Ausgangspunkt einmal direkt durch astronomische Beobachtung bestimmt und zweitens aus der Triangulation berechnet unter Zugrundelegung der bekannten Dimensionen des Erdellipsoides. Der Unterschied zwischen der astronomisch und geodätisch bestimmten Breite und Länge gibt dann die relative Lotabweichung im Meridian und Parallel gegen den Ausgangspunkt an. Kennt man den Verlauf der Lotabweichung für eine Reihe nahe gelegener Punkte, so kann man daraus die Abweichungen des Geoides vom Ellipsoid berechnen, geradeso wie man das Profil durch einen Berg konstruieren kann, wenn man für eine Reihe aufeinander folgender Punkte den Böschungswinkel kennt; die Änderung der Lotabweichung von Punkt zu Punkt ist nichts anderes als die Neigungsänderung zwischen Geoid und Ellipsoid.

Detailuntersuchungen über die Form des Geoids sind in einer Reihe von Staaten begonnen worden; sie werden mit der Zeit zur Kenntnis der Geoidform größerer Gebiete führen. Aus verschiedenen Teilen der Erde

liegen aber Untersuchungen vor, die zeigen, daß die beobachteten Lotabweichungen sich nicht restlos aus der Attraktionswirkung der sichtbaren Kontinental- oder Gebirgsmassen erklären lassen, sondern daß auch die Massenverteilung unterhalb des Meeresniveaus eine wesentliche Rolle spielen müsse. Somit fällt der Erdmessung die Aufgabe zu, die Massenverteilung unterhalb des Meeresniveaus zu ermitteln und in Verbindung mit der Wirkung der sichtbaren Massen die Form des Geoides zu erklären.

Wenn für eine isoliert liegende Station eine Störung der Schwerebeschleunigung gegenüber dem normalen Wert konstatiert wird, so können wir daraus keine Rückschlüsse ziehen auf die Lage und Größe der störenden Massen im Erdinnern, da eine weiter entfernte, größere Masse die gleiche Wirkung ausüben kann wie eine näher liegende, kleinere. Schlußfolgerungen auf die Lage und Größe der Störungsmassen werden aber bis zu einem gewissen Grade möglich, wenn die Schwerebeschleunigungen für eine Anzahl benachbarter Stationen bekannt sind. Im allgemeinen liegen aber verschiedene Stationen nicht im gleichen Niveau, und da sich die Schwere mit der Höhe rasch ändert, ist aus den unmittelbaren Beobachtungsergebnissen gar nicht ersichtlich, ob sich die Schwere von Station zu Station in normaler Weise ändere oder nicht. In gebirgigen Gegenden üben außerdem die Terrainmassen je nach ihrer Gestalt eine verschiedene Wirkung aus. Wenn wir also die Schwerewerte benachbarter Stationen miteinander vergleichen und weitere Schlüsse daraus ziehen wollen, müssen wir sie zuerst auf vergleichbare Werte umrechnen. Auch das Beobachtungsmaterial, das der Ableitung des Ausdruckes für γ_0 zugrunde gelegt ist, hat eine solche Reduktion erfahren; dieser Reduktionsrechnung liegt folgende Anschauung zugrunde. Man denkt sich die sichtbaren Massen zwischen Meeresniveau und Stationsniveau senkrecht aufs Meeresniveau verschoben und hier zu einer Flächenschicht verdichtet. Den Beobachtungspunkt P verschiebt man nun ebenfalls senkrecht bis dicht über das Meeresniveau in einen Punkt Q. Die auf das Meeresniveau kondensierte Schicht übt auf den Punkt Q die gleiche Anziehung aus wie die eben und sehr ausgedehnt vorausgesetzte Platte von der Stationshöhe auf den Punkt P. Beim Übergang von P zu Q ändert sich also die Schwere nur um die normale Änderung mit der Höhe in freier Luft; diese Änderung $\triangle g$ beträgt

$$\triangle g = \frac{2g}{R} . H = 0{\cdot}0003086 \ H \ cm,$$

wenn H die Stationshöhe in Metern, g die Schwerebeschleunigung und R den mittleren Erdradius bezeichnet. Der Ableitung der Formel für γ_0 sind also nicht die direkt beobachteten g, sondern die um $\triangle g$ vermehrten und aufs Meeresniveau reduzierten Werte

$$g_0 = g + \triangle g$$

zugrunde gelegt. Schwerewerte von Stationen in gebirgigem Terrain liefern nach dieser Reduktionsweise erfahrungsgemäß zu große oder zu kleine Werte gegenüber γ_0; solche Stationen wurden deshalb nicht in die Aus-

gleichung für γ_o einbezogen. Dagegen bringt dieses Verfahren, das von *Faye* vorgeschlagen wurde und unter seinem Namen bekannt ist, die Schwerewerte der Stationen im Flachland der Kontinente in gute Übereinstimmung.

Um für Stationen in gebirgigem Terrain vergleichbare Werte zu erhalten, denkt man sich die Massen, die sich übers Meeresniveau erheben, weggenommen und rechnet die in P beobachtete Schwere g um auf den Wert g_o'', den man im Punkte Q dicht über der freigelegten Meeresfläche beobachtet hätte. Ist $\triangle g_1$ die Anziehung der weggenommenen Massen vertikal nach unten, so ist g_o'' gleich:

$$g_o'' = g_o - \triangle g_1 = g + \triangle g - \triangle g_1.$$

Genau genommen bezieht sich dieser Wert g_o'' nicht mehr aufs Meeresniveau; denn wenn Masse entfernt wird, ändert sich die Richtung des Lotes und damit die Form des Geoides. Doch ist die Änderung gering und deshalb ihr Einfluß belanglos für die Vergleichung benachbarter Stationen in einem kleineren Gebiet.

Für ebenes Terrain kann $\triangle g_1$ berechnet werden als Anziehung $\triangle g'$ einer ebenen Platte von der Höhe H der Station; diese beträgt

$$\triangle g' = \frac{3 \Theta g}{2 \Theta_m R} \cdot H.$$

wo Θ die Gesteinsdichte der Masse, Θ_m die mittlere Erddichte und R den mittleren Erdradius bezeichnet.

Ist das Terrain in der Umgebung der Station nicht eben, so trennt man die Berechnung von $\triangle g_1$ in 2 Teile. Man denkt sich durch die Beobachtungsstation eine Horizontalebene gelegt und alle Massen, die sich darüber erheben, weggenommen und die Lücken zwischen der Horizontalebene und der tiefer liegenden Erdoberfläche mit Masse ausgefüllt, so daß der Stationspunkt auf einer ebenen Platte zu liegen scheint. Der beobachtete Wert g geht dann über in den Wert g', den man bei ebenem Terrain beobachtet hätte. Diese Reduktion $\triangle g''$ auf ebenes Terrain, die sogenannte topographische Reduktion, vergrößert immer den Beobachtungswert g, da mit den weggenommenen Massen eine nach oben wirkende Komponente beseitigt und mit den ausfüllenden Massen eine nach unten wirkende Komponente hinzugefügt wird. Der Wert $\triangle g''$ hängt von der Terraingestalt in der näheren und weiteren Umgebung ab; seine Berechnung erfordert eine detaillierte Zerlegung des Terrains in einzelne Teilstücke; von jedem einzelnen muß die Vertikalkomponente der Anziehung auf P ermittelt und dann ihre Summe gebildet werden. Die auf ebenes Terrain reduzierte Schwere g' ist dann gleich:

$$g' = g + \triangle g''.$$

Nehmen wir nun die ebene Platte weg und verschieben den Punkt P bis dicht übers Meeresniveau nach Q, so geht g' in g_o'' über, indem

wir die Anziehung der ebenen Platte abziehen und die normale Änderung in freier Luft hinzufügen:

$$g_ö = g + \Delta g - \Delta g' + \Delta g''$$

Dieses Reduktionsverfahren trägt den Namen *Bougers.*

Die Werte $g_ö$ sind nun von der Anziehung der lokalen Massen befreit; als lokal gelten die Massen, die in die Berechnung von $\Delta g''$ einbezogen werden. Sie erstreckt sich meistens auf 30—40 *km* Entfernung von der Station; die darüber hinaus liegenden Massen üben keine in den tausendstel Zentimetern merkliche Vertikalanziehung aus. Dagegen ist in den Werten $g_ö$ noch die Änderung der Schwere mit der geographischen Breite enthalten. Bildet man die Differenzen

$$g_ö - \gamma_0,$$

so fällt die Änderung mit der Breite heraus; diese Differenzen stellen also streng vergleichbare Werte für verschiedene Stationen dar.

Positive Werte von $g_ö - \gamma_0$ sagen aus, die Schwere sei zu groß, negativ, die Schwere sei zu klein gegenüber dem normalen Wert γ_0. Da die Massen oberhalb dem Meeresniveau entfernt gedacht und in Rechnung gezogen sind, drückt sich in den Differenzen $(g_ö - \gamma_0)$ die Wirkung der Störungsmassen unterhalb dem Meeresniveau aus. Je nachdem $g_ö - \gamma_0$ positiv oder negativ ist, spricht man von einem Massenüberschuß oder Massendefekt. Die Lage und Größe der Störungsmassen im Erdinnern bleiben vorläufig unentschieden. Man kann sich aber die Störungsmassen auf das Meeresniveau kondensiert denken. Die Anziehung einer ebenen Platte ist durch die Dichte Θ und die Höhe D bestimmt; das Produkt ΘD gibt die Flächendichtigkeit der kondensierten Platte an. Man kann sich also vorstellen, die Schwerestörung $(g_ö - \gamma_0)$ sei hervorgebracht durch eine ideelle, aufs Meeresniveau kondensierte Schicht von der Flächendichtigkeit ΘD, deren Wirkung äquivalent ist der Wirkung der Störungsmassen. Bezeichnet N die Erhebung des Geoides über das der normalen Schwere entsprechende Sphäroid, so besteht zwischen der Schwerestörung $(g_ö - \gamma_0)$ und der Flächendichtigkeit ΘD die Beziehung

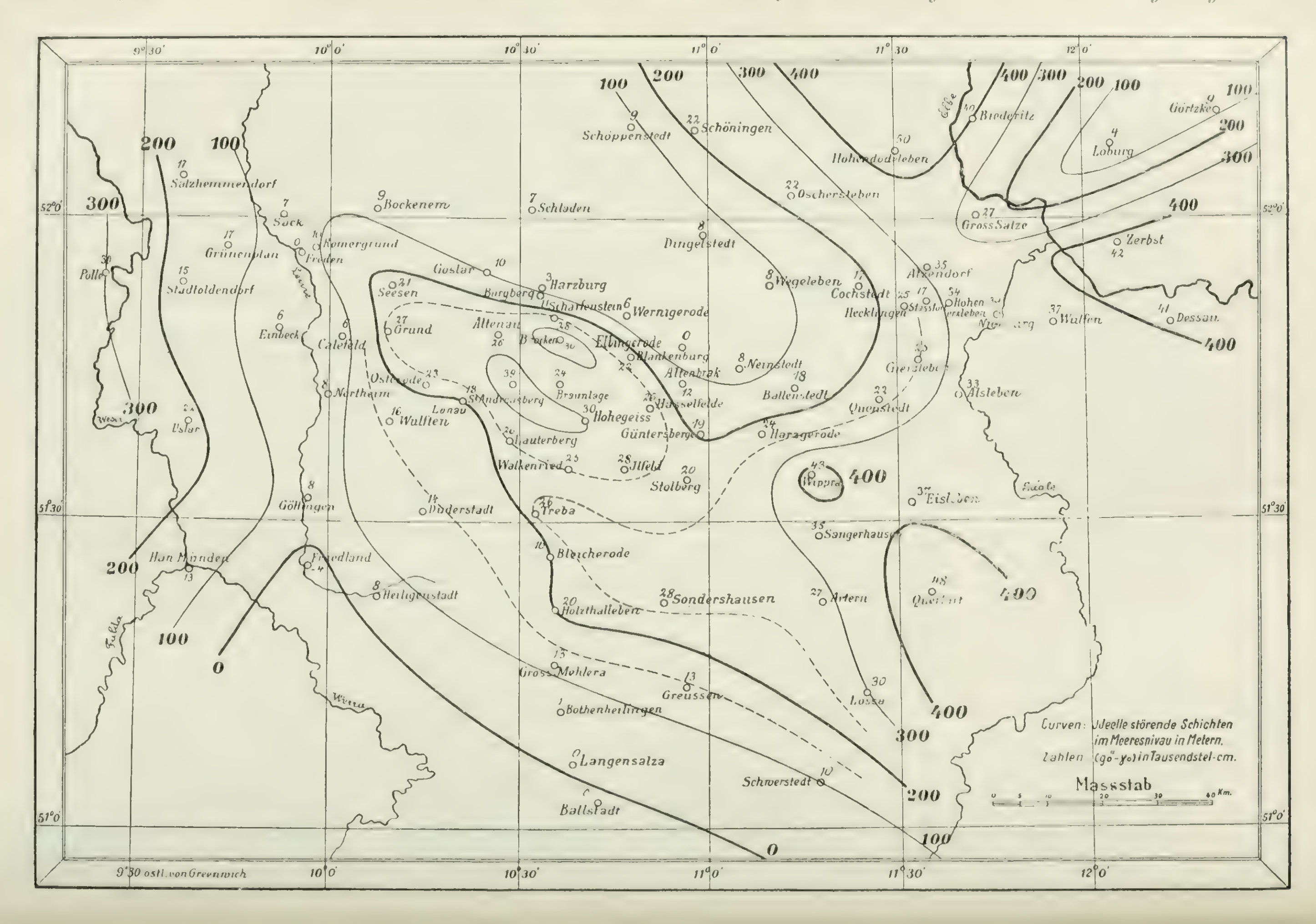
$$g_ö - \gamma_0 = \frac{3\gamma_0}{2R}\left(\frac{\Theta D}{\Theta_m} - N\right)$$

Die Dicke D der ideellen, störenden Schicht im Meeresniveau ist hiernach gleich:

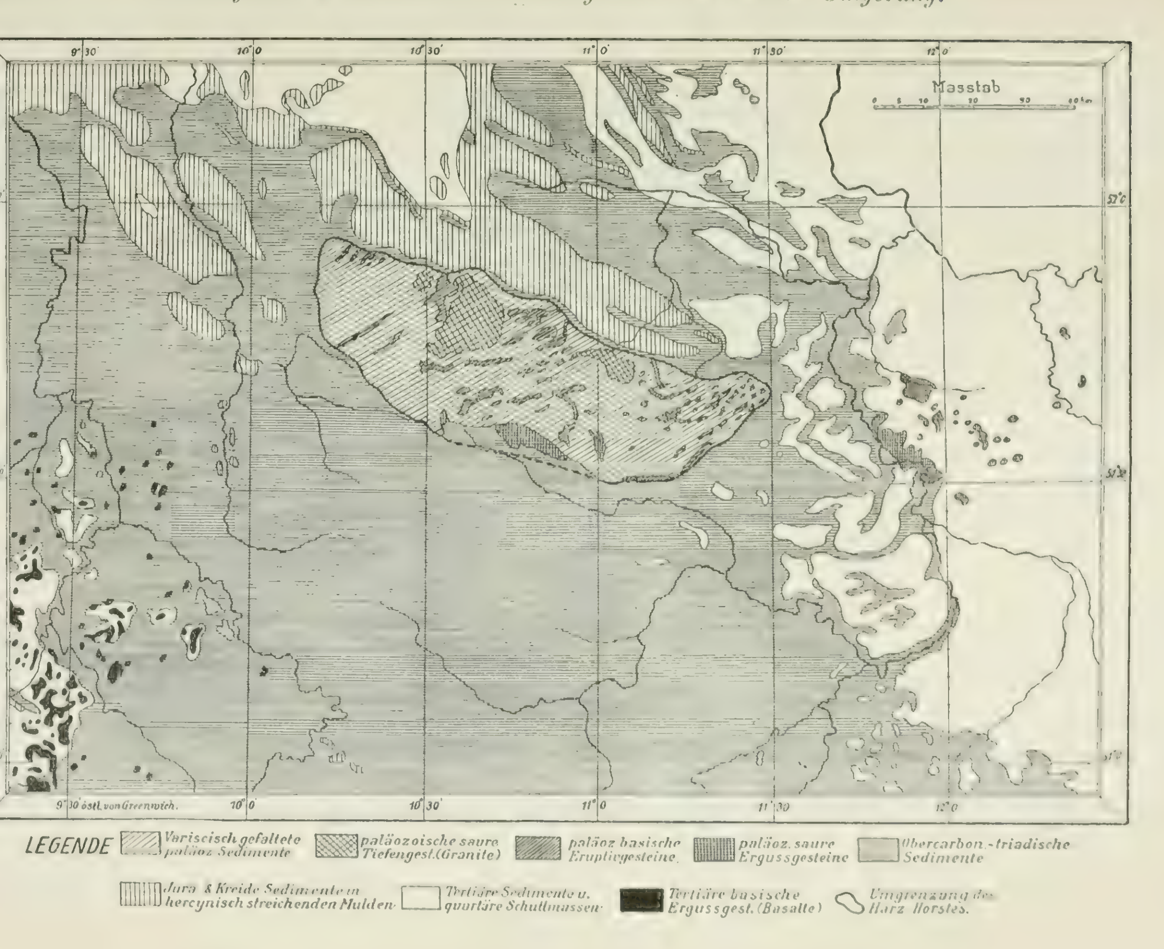
$$D = \frac{\Theta_m}{\Theta}\left\{\frac{2R}{3\gamma_0}(g_ö - \gamma_0) + N\right\}$$

Die Erhebung N des Geoides über das Sphäroid der Normalschwere ist im allgemeinen nicht bekannt; innerhalb kleiner Gebiete ändert sich aber N nachgewiesenermaßen nur um wenige Meter. Es kann dann N konstant oder gleich Null gesetzt werden entsprechend der Vorstellung, daß Geoid und Sphäroid parallel verlaufen oder nahezu zusammenfallen; wenn für die Dichte Θ der ideellen störenden Schicht 2·4 angenommen

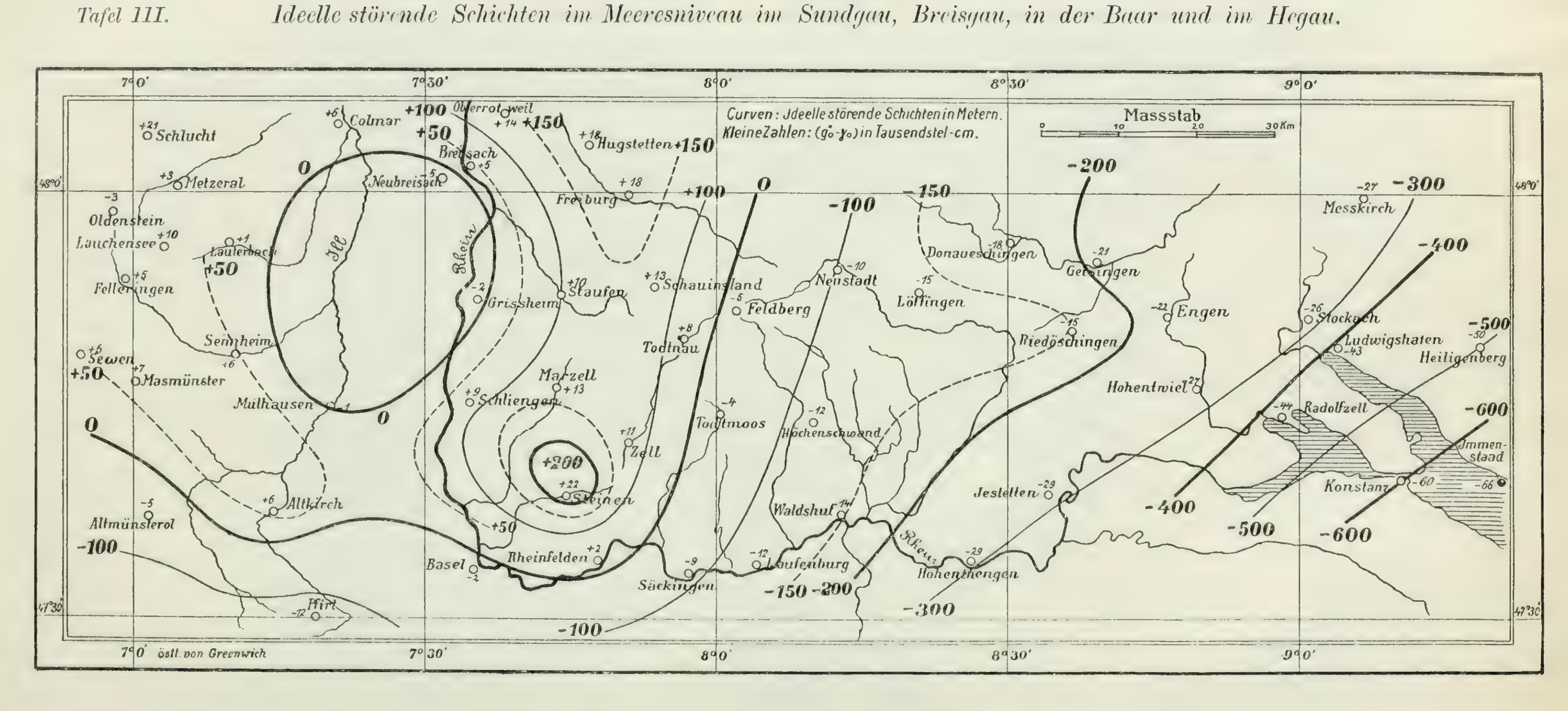
Tafel I. *Ideelle störende Schichten im Meeresniveau für das Harzgebiet und seine Umgebung.*



Tafel II. Geologische Kartenskizze des Harzgebietes und seiner Umgebung.



Tafel III. *Ideelle störende Schichten im Meeresniveau im Sundgau, Breisgau, in der Baar und im Hegau.*



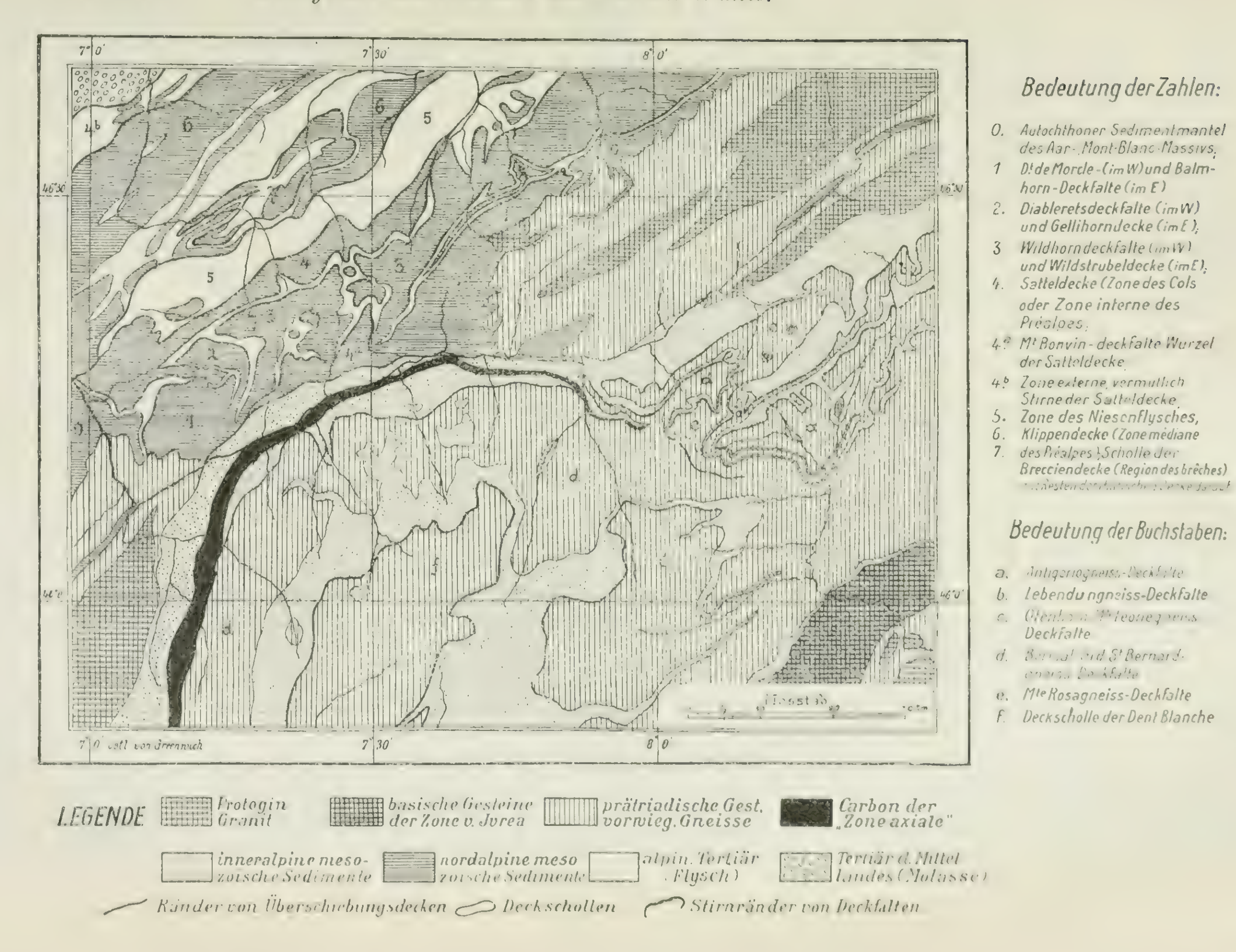
Tafel IV. Geologische Kartenskizze des Sundgau, Breisgau, der Baar und des Hegau.



Tafel V. Ideelle störende Schichten im Meeresniveau für den Kanton Wallis.

Curven: Ideelle störende Schichten im Meeresniveau in Metern.
Zahlen: $(g_0 - \gamma_0)$ in Tausendstel-cm.
Massstab.

Tafel VI. Geologische Kartenskizze des Kanton Wallis.



wird, erhält der Faktor $\frac{\Theta_m}{\Theta} \cdot \frac{2R}{3\gamma_0}$ den Zahlenwert 10^4 (R in Meter, γ in Zentimeter), und die Mächtigkeit der ideellen störenden Schicht kann nach dem einfachen Ausdruck berechnet werden:

$$D = 10^4 \cdot (g_0'' - \gamma_0)$$

so daß je 0·001 *cm* Schwerestörung 10 *m* in der ideellen störenden Schicht entsprechen.

Es kann sich nicht darum handeln, hier eine erschöpfende oder auch nur zusammenfassende Darstellung der Resultate der bisherigen Schweremessungen zu geben; eine Übersicht der publizierten Resultate erscheint periodisch in den Verhandlungen der internationalen Erdmessung.[1] Aus der Fülle des Materials greifen wir nur einige Beispiele von genauer untersuchten Gebieten heraus.

Auf der Tafel I (Seite 158) sind die Resultate der Schweremessungen des königlich preußischen geodätischen Institutes zu Potsdam im Harzgebiet und seiner Umgebung dargestellt.[2] In dem untersuchten Gebiete kommen nur positive Differenzen ($g_0'' - \gamma_0$) vor (mit einer einzigen Ausnahme, der Station Friedland $g_0'' - \gamma_0 = -0{\cdot}004$ *cm*); sie erweisen somit eine Massenanhäufung unterhalb des Meeresniveaus. Aus dem unregelmäßigen, rasch ändernden Verlauf der Kurven, welche die Punkte gleicher Mächtigkeit der ideellen, störenden Schichten im Meeresniveau verbinden, ist zu schließen, daß die störenden Massen in den oberen Schichten der Erdrinde sitzen. Das zeigt auch ein Vergleich mit der geologischen Kartenskizze (Tafel II), die, wie die Tafeln IV und VI, von Dr. *Gottl. Niethammer* gezeichnet wurde; die Linie D = + 200 *m* geht ziemlich genau der Umgrenzungslinie des Harzhorstes parallel, ist aber etwas gegen Südwesten verschoben, in Übereinstimmung mit der Fallrichtung Nordost-Südwest der Verwerfungsfläche am Nordrand des Harzhorstes. Es ist Sache geologischer Untersuchung, die engeren Zusammenhänge mit dem Aufbau der Gegend festzustellen.

Die Tafel III faßt die Schweremessungen des geodätischen Institutes der technischen Hochschule zu Karlsruhe und der kaiserlichen Universitätssternwarte zu Straßburg im südlichen Teile Badens und im Sundgau zusammen.[3] Hier liegt ein Gebiet mit positiven und negativen Werten von $g_0'' - \gamma_0$ vor. Zu kleine Schwerenwerte g_0'' im Meeresniveau sind beobachtet östlich einer Linie, die sich in südsüdwestlicher Richtung vom

---

[1]) Vgl. *F. R. Helmert,* Bericht über die relativen Messungen der Schwerkraft mit Pendelapparaten. Verhandlungen der 13. allgemeinen Konferenz der Internationalen Erdmessung, II. Teil, 1901; Verhandlungen der 14. allgemeinen Konferenz (Bericht von *F. R. Helmert* und *E. Borass*); Verhandlungen der 15. allgemeinen Konferenz (Bericht von *E. Borass*).

[2]) *L. Haasemann,* Bestimmung der Intensität der Schwerkraft auf 66 Stationen im Harze und seiner weiteren Umgebung. Veröffentlichung des königlich preußischen geodätischen Institutes. Neue Folge Nr. 19.

[3]) *M. Haid,* Die Schwerkraft im badischen Oberlande. Bericht über die 38. Versammlung des oberrheinischen geologischen Vereines zu Konstanz am 26. April 1905.

Feldberg gegen den Rhein hinzieht. Mit der Annäherung an den Bodensee und die Allgäuer Alpen nimmt der Massendefekt regelmäßig zu bis zu einer Mächtigkeit von 600 *m*; die Linien gleicher Mächtigkeit der ideellen störenden Schichten gehen dabei aus der anfänglichen Nordsüdrichtung mehr und mehr in eine nordöstlich-südwestliche Richtung über, werden also der allgemeinen Streichrichtung der Alpenkette östlich des Bodensees parallel. Eine kleine Störung des regelmäßigen Verlaufes findet sich nur auf der Linie Hohenwiet-Riedöschingen-Löffingen. Einen viel unregelmäßigeren Verlauf weisen die ideellen störenden Schichten am westlichen Abfall des Schwarzwaldes gegen das Rheintal auf, da wo die Verwerfung des Rheintalgrabens verläuft. Eine lokale Massenanhäufung (D = + 200 *m*) ist im Wiesental nördlich von Steinen, deutlich ausgesprochen; sie fällt auf ein sekundäres Senkungsgebiet (vgl. geologische Kartenskizze Tafel IV). Die Anhäufung verflacht sich nach Norden, ungefähr parallel verlaufend zur östlichen Hauptverwerfung des Rheintalgrabens. Wie im Harz wird auch hier der Verlauf der Kurven unregelmäßig, sobald offensichtliche Zusammenhänge zwischen der Schwereanomalie und dem geologischen Aufbau bestehen.

Auf der Tafel V sind die Ergebnisse der Schweremessungen der Schweizerischen geodätischen Kommission dargestellt.[1]) Im ganzen, hauptsächlich den Kanton Wallis umfassenden Gebiete sind die Differenzen ($g_0''-\gamma_0$) negativ; sie erweisen somit einen Massendefekt unterhalb dem Meeresniveau. Die ideellen störenden Schichten gleicher Mächtigkeit verlaufen der allgemeinen Streichrichtung des Gebirges parallel und zeigen eine große Regelmäßigkeit. Ein Hauptmaximum des Defektes von 1400 *m* besteht in der Umgebung von Stalden, südlich von Visp; ein sekundäres liegt südöstlich von Martigny, in der Gegend der Drancetäler und des Grd. St. Bernard. Nördlich und südlich der Verbindungslinie dieser beiden Maxima nimmt der Defekt ab, sowohl mit der Annäherung an die Hauptkette der Walliser Alpen (auf der Linie Chanrion—Zermatt—Mattmark) als gegen die Berner Alpen (nördlich der Rhone) hin. Wie aus der geologischen Kartenskizze (Tafel VI) ersichtlich ist, deckt sich der Verlauf des Maximums des Defektes nahezu mit der „zone axiale" der Westalpen. Ob dieses Zusammenfallen eine geologische Bedeutung habe, soll später noch erwähnt werden. Nördlich der Hauptkette der Berner Alpen, im Gebiet der Decken und Deckfalten, nimmt der Defekt rasch ab.

Wie in den Alpen, so ist auch in anderen Faltengebirgen, im Kaukasus und im Himalaja, ein Massendefekt unterhalb dem Meeresniveau konstatiert worden. In Verbindung mit der Tatsache, daß sich die Schwerewerte im Flachland der Kontinente an den Ausdruck für γ_0 gut anschließen, wenn die beobachteten Schwerebeschleunigungen nur nach dem *Faye*schen

---

[1]) Vgl. Astronomisch-geodätische Arbeiten in der Schweiz (Fortsetzung der Publikation: „Das schweizerische Dreiecknetz"), herausgegeben von der Schweizerischen geodätischen Kommission, 12. Bd., 1910.

Verfahren aufs Meeresniveau reduziert werden, hat diese Erscheinung zu einer Anschauung über die Konstitution der Erdrinde geführt, die als *Pratt*sche Hypothese bekannt ist. Die Prattsche Hypothese sagt aus, daß vertikale Prismen von gleichem Querschnitt, die von der äußeren Begrenzung der Erdoberfläche bis zu einer bestimmten Niveaufläche im Erdinnern, der sogenannten Ausgleichsfläche, gehen, an den verschiedenen Stellen der Erde gleich viel Masse enthalten. Die durchschnittliche Dichte der Masse eines Prismas im Flachland eines Kontinentes muß hiernach kleiner sein als die Dichte eines Prismas im offenen Meere und größer als die Dichte eines Prismas in Gebirgsgegenden. Die geringere Dichte des Meereswassers wird also durch die größere Dichte des Meeresbodens kompensiert und die Massenerhebung der Gebirge durch eine geringere Dichte der Massen unterhalb. Wenn wir also die beobachteten Schwerewerte so reduzieren, daß wir sie um die Anziehung der oberhalb dem Meeresniveau weggenommenen Massen vermindern, so muß unter allen Umständen, wenn die Prattsche Hypothese zutrifft, die aufs Meeresniveau reduzierte Schwere g_0'' kleiner sein als der normale Wert γ_0, dessen Ableitung die Schwerewerte g_0 zugrunde liegen, die nur die Reduktion wegen der Änderung in freier Luft erlitten haben. Negative ideelle, störende Schichten sagen also aus, daß die oberirdischen Massen im Sinn der Prattschen Hypothese durch den Massendefekt kompensiert seien; die Entscheidung, ob die Kompensation vollständig sei, d. h. ob der Massendefekt genau der Massenerhebung über das Meeresniveau entspreche, bleibt einer besonderen Untersuchung vorbehalten. Sind die Differenzen ($g_0''-\gamma_0$) für Stationen im Innern eines Kontinentes positiv, so erweisen sie unzweifelhaft eine Abweichung von der isostatischen Massenlagerung der Erdrinde.

Ein Massendefekt unter einer Gebirgskette ist deshalb immer daraufhin zu untersuchen, ob er sich vollständig durch die Prattsche Hypothese erklären lasse oder nicht; ist das nicht der Fall, so ist zu entscheiden, ob die oberirdischen Massen nur zum Teil durch den Massendefekt kompensiert seien oder ob umgekehrt der Massendefekt größer sei, als nach der Ausdehnung der Gebirgserhebung zu erwarten wäre. Diese Frage kann für das auf Tafel V dargestellte Gebiet des Massendefektes im Kanton Wallis erst auf Grund besonderer, noch nicht vorliegender Berechnungen beantwortet werden. Aus der Verteilung des Massendefektes können aber Folgerungen gezogen werden, wie man sich die Kompensation zu denken habe. In der Aussage der Prattschen Hypothese haben wir unentschieden gelassen, wie groß der Querschnitt der Prismen zu nehmen sei, deren Massen einander gleich sein sollen. Man wird diesen Querschnitt nicht sehr klein annehmen dürfen; denn das würde zur Vorstellung führen, daß die Begrenzung der Erdoberfläche mit allen Tälern und Bergspitzen sich im Massendefekt widerspiegle. Auch aus mechanischen Gründen ist anzunehmen, daß der Massenausgleich nur für Prismen von ziemlich großer Querschnittausdehnung stattfinde; denn für das Gleichgewicht im Erdinnern ist vor allem maßgebend, daß der Druck auf die Ausgleichsfläche

überall derselbe sei. Der Druck auf ein unendlich kleines Stück der Ausgleichsfläche wird aber nicht nur von den Massen in dem schmalen, vertikal darüber errichteten Prisma abhängen, sondern auch durch die seitlichen Massen in größerem Umkreis bedingt sein. Wenn wir dies beachten, können wir uns von der Lage des Maximums des Massendefektes im Wallis, die dadurch merkwürdig scheint, daß es zwischen die größten Gebirgserhebungen auf eine Linie südlich des Rhonelaufes fällt, Rechenschaft geben in Übereinstimmung mit der Prattschen Hypothese. Nehmen wir an, es kämen für den Druck auf die Ausgleichsfläche die Massen innerhalb eines Zylinders von 100—150 *km* Durchmesser, gleich der ungefähren Breite des Alpengebietes, in Betracht. Der Zylinder schneidet dann die größte mittlere Erhebung, wenn man sich die Massen innerhalb des Zylinders ausgeglichen denkt, aus, wenn sein Mantel sowohl über die Berner als Walliser Alpenkette reicht; sein Zentrum fällt in die Mitte zwischen die beiden Ketten, etwas südlich des Rhonelaufes. Verschieben wir den Zylinder nach Norden oder Süden, so tritt auf der einen Seite ein Teil der Gebirgsmassen aus und auf der anderen Seite ein Teil des tiefliegenden Alpenvorlandes ein; die durchschnittliche Höhe der Gebirgsmassen innerhalb des Zylinders wird also in beiden Fällen geringer. Nehmen wir den Durchmesser des Zylinders kleiner, etwa nur gleich 50 *km* an, so erhalten wir 2 Maxima der größten Gebirgserhebung, die den beiden Hauptketten entsprechen. Beträgt der Durchmesser mehr als 200 *km*, so bleibt das Maximum in der Mitte der beiden Ketten bestehen, verflacht sich aber stark. Diese beiden Annahmen führen zu einer weniger guten Übereinstimmung zwischen dem Verlauf des Massendefektes und der ausgeglichenen Massenerhebung. Auch die Lage der beiden Hauptmaxima des Defektes läßt sich ungezwungen erklären: das Maximum von Visp—Stalden liegt zwischen den größten Erhebungen der Berner und Walliser Alpen, zwischen dem Finsteraarhorn- und Mte. Rosa-Massiv; das Maximum am Grd. St. Bernard, zwischen den Massiven des Mt. Blanc, des Grd. Paradiso und der Walliser Alpenkette (Grd. Combin). Das Zusammenfallen der Zone des Maximums des Defektes mit der „Zone axiale“ der Westalpen ist, wenn auch nicht zufällig, natürlich, ohne daß ein ursächlicher Zusammenhang mit dem geologischen Aufbau vorhanden zu sein braucht.

Die Richtigkeit der *Pratt*schen Hypothese wurde bisher nur durch das Verhalten der Schwere im Innern der Kontinente und in Gebirgsgegenden erwiesen; eine für die Physik der Erde so wichtige Aussage wird man trachten durch weitere Beweise zu stützen. Bis vor kurzem bestand namentlich eine Lücke: es fehlte der Nachweis, daß die Prattsche Hypothese auch für das offene Meer gelte. Durch die Schwerewerte, die auf den kleinen ozeanischen Inseln bestimmt wurden, wurde sie nicht als gültig bestätigt; deren Schwerewerte sind im allgemeinen beträchtlich zu groß, und zwar auch dann noch, wenn man den Inselpfeiler als Massenüberschuß ansieht und eine entsprechende, verkleinernde Korrektion am Beobachtungs-

wert anbringt. Diese Lücke auszufüllen, schien um so erwünschter, als die Werte der Küstenstationen eine systematische Abweichung gegen die Kontinentalstationen aufweisen. Die ersten Bestimmungen der Schwere auf dem offenen Meere gelangen der *Nansen*schen Nordpolexpedition.[1] Die Messungen erfolgten nach der üblichen Methode mittelst invariabler Pendel und fanden teils im Salon des Fram, teils auf dem Eise statt. Die Schwerebeschleunigung ergab sich im allgemeinen als normal.

Die Gültigkeit der Prattschen Hypothese für das offene Meer ist seither nach einer neuen Methode der Schwerebestimmung geprüft worden. Die Änderungen der Schwere relativ zu ermitteln, ist irgend eine physikalische Erscheinung geeignet, die von der Intensität der Schwere abhängig ist. Denken wir uns z. B. eine elastische Spiralfeder vertikal aufgehängt und am oberen Ende festgeklemmt; das untere Ende soll mit einem Gewicht belastet sein und seine Stellung an einer senkrechten Skala abgelesen werden können. Bringen wir dieses Instrument an Orte verschiedener Schwerkraft, so wird das Gewicht, der Schwereänderung entsprechend, einen verschiedenen Zug auf die Feder ausüben, während deren Elastizität gleich bleibt. Die an der Skala abgelesene Änderung der Stellung des Gewichtes wird also die Änderung der Schwere anzeigen. Bei der praktischen Ausführung des Versuches würden sich allerdings Schwierigkeiten ergeben, da die Elastizität einer Feder sehr von der Temperatur abhängt und sich auch sonst nicht genügend konstant verhält. Nach einem analogen Verfahren ist es aber tatsächlich gelungen, die Änderungen der Schwere auf dem offenen Meere mit befriedigender Genauigkeit zu messen. Das Verfahren beruht darauf, die Größe des Luftdruckes gleichzeitig aus den Angaben eines Quecksilberbarometers und der Temperatur des siedenden Wassers abzuleiten. Das Siedethermometer übernimmt die Rolle der von der Schwere unabhängigen elastischen Feder, während das Quecksilberbarometer dem der Schwere unterworfenen Gewichte entspricht. Auf die Möglichkeit, Schwereänderungen nach diesem Verfahren zu messen, hat zuerst *Guillaume* hingewiesen; *Mohn* hat das Verfahren praktisch benützt und durch die Vergleichung der Angaben eines Quecksilberbarometers und Siedethermometers die Schwerekorrektionen der Barometer auf den norwegischen meteorologischen Stationen bestimmt. Zur eigentlichen Messung der Schwereänderung, insbesondere auf dem Meere, ist die Methode von *Hecker* ausgebaut worden; er hat auf Anregung von *Helmert* im Auftrag des Zentralbureaus der Internationalen Erdmessung solche Bestimmungen erstmals auf dem Atlantischen Ozean (im Jahre 1901) und dann auf einer zweiten Reise auf dem Stillen Ozean (in den Jahren 1904—1905) ausgeführt.[2])

---

[1]) Siehe: The Norwegian North Polar Expedition 1893—1896. Scientific results, edited by *Fridtjof Nansen:* VIII. Results of the pendulum observations and some remarks on the constitution of the Earth's crust by *O. E. Schiötz*.

[2]) Veröffentlichung des königl. preuß. geodätischen Institutes. Neue Folge Nr. 11: *O. Hecker,* Bestimmung der Schwerkraft auf dem Atlantischen Ozean etc. Berlin 1903;

Stellen wir zunächst fest, welcher Genauigkeit dieses Verfahren fähig ist. Man habe unter der Breite von 45° beim Normalwert der Schwere G den Luftdruck bestimmt: Quecksilberbarometer und Siedetemperatur des Wassers liefern dafür den gleichen Wert B_o *mm*. An einem zweiten Ort mit unbekannter Schwere g habe man ebenfalls mit Barometer und Siedethermometer den Luftdruck gemessen. Da das Siedethermometer die tatsächliche Änderung des Barometerstandes angibt, können wir mittelst seiner Angaben die Ablesung am Quecksilberthermometer auf den Wert B zurückführen, den man bei gleichem Barometerstand wie bei 45° Breite beobachtet hätte: am zweiten Ort wird also durch eine Barometersäule von B *mm* dem gleichen Luftdruck das Gleichgewicht gehalten, wie unter 45° Breite durch eine Barometersäule von B_o *mm*. Das ist offenbar nur dann der Fall, wenn das Gewicht der beiden Quecksilbersäulen gleich groß ist, d. h. es muß

$$Bg = B_o G$$

oder

$$g = \frac{B_o}{B} . G$$

sein; hieraus folgt

$$g - G = \frac{B_o - B}{B} G$$

und wenn die Schwereänderung (g — G) gleich dg, die Änderung des Barometerstandes (B_o — B) gleich dB gesetzt wird:

$$dg = \frac{dB}{Bo} . G.$$

Hiernach entspricht für $B_o = 760\,mm$, $G = 981\ cm/sec^2$

einem Fehler in dB von $\pm$ 0·1 *mm* ein Fehler in dg von $\pm$ 0·129 cm/sec^2
„ „ „ dB „ $\pm$ 0·01 *mm* „ „ „ dg „ $\pm$ 0·013 cm/sec^2.

Einen Fehler von $\pm$ 0·1 *mm* wird man bei sorgfältigen Bestimmungen in dB nicht befürchten müssen; andrerseits ist es schwierig, eine Genauigkeit von $\pm$ 0·01 *mm* zu erreichen. Man kann demnach annehmen, daß der Fehler im abgeleiteten Schwereunterschied durchschnittlich den Betrag von $\pm$ 0·13 *cm* nicht überschreiten, aber auch nicht unter $\pm$ 0·013 *cm* sinken wird. Tatsächlich hält sich der Fehler der relativen Schwerebestimmung nach dieser Methode innerhalb der abgeleiteten Fehlergrenzen, wenn alle störenden Ursachen möglichst scharf berücksichtigt werden. Störend wirken namentlich auf dem Meere die Schiffsbewegungen, das Pumpen, Schliengern und Stampfen; ihr Einfluß auf die Barometerhöhe läßt sich schwer genügend

---

ferner: Zentralbureau der Internationalen Erdmessung. Neue Folge der Veröffentlichungen. Nr. 16: *O. Hecker*, Bestimmung der Schwerkraft auf dem Indischen und Großen Ozean etc. Berlin 1908.

genau berücksichtigen. Sie können überhaupt die visuelle Ablesung des Barometers verunmöglichen: einen guten Ersatz bietet dann die von *Hecker* angewendete, fortlaufende photographische Registrierung des Barometerstandes, die sich nachträglich mikrometrisch ausmessen läßt. Auf der ersten Reise wurde der Barometerstand aus den Ablesungen an 4 Barometern, 2 visuellen und 2 photographisch registrierenden, auf der zweiten Reise aus 5 registrierenden Barometern abgeleitet und die Siedetemperatur je mit 6 Siedethermometern bestimmt.

Die Berechnung der Schwerestörung erfolgt im Prinzip nach folgender Methode. Die Differenz der Angaben des Siedethermometers und des Barometers für denselben Luftdruck beträgt

$$dB = B_o \cdot \frac{dg}{G}.$$

$dB = B_o - B$ ist die Schwerekorrektion des Barometers; wird sie an der Ablesung des Quecksilberbarometers angebracht, so erhält man den absoluten, vom Siedethermometer angegebenen Barometerstand. Für jede Vergleichung des Barometers und Siedethermometers ist also

$$B + dB = B_o.$$

Die Schwerekorrektion dB läßt sich in 2 Teile trennen, nämlich die Schwerekorrektion für die normale und für die anormale Änderung der Schwere. Bezeichnen wir mit Δg nur die anormale Änderung der Schwere, so kann die wirkliche Schwere g am Beobachtungsort gesetzt werden:

$$g = \gamma + \Delta g = g_a\ (1 + b \sin^2 \varphi) + \Delta g$$
$$= \overset{cm}{978{\cdot}046}\ (1 + 0{\cdot}005302 \sin^2 \varphi) + \Delta g$$

oder gleichwertig

$$g = \gamma + \Delta g = G\,(1 - \beta \cos 2\varphi) + \Delta g$$
$$= \overset{cm}{980{\cdot}632}\ (1 - 0{\cdot}002644 \cos 2\varphi) + dg,$$

wenn G die Schwere unter 45° Breite bezeichnet. Es wird dann

$$dg = g - G = - G\,\beta \cos 2\varphi + \Delta g$$

und somit die Schwerekorrektion des Barometers:

$$dB = B_o \frac{g - G}{G} = - \beta \cos 2\varphi \,.\, B_o + \frac{\Delta g}{G} \,.\, B_o.$$

Wird dieser Wert in $B + dB = B_o$ eingeführt, so folgt der für jede Vergleichung des Barometers und Siedethermometers gültige Ausdruck:

$$B - \beta \cos 2\varphi . B_0 = B_0 - \frac{\Delta g}{G} . B_0 .$$

Hier ist alles bekannt bis auf die Schwerestörung Δg, die somit berechnet werden kann. Findet die Vergleichung bei normaler Schwerkraft $g = \gamma_0$ auf dem Lande im Meeresniveau statt, so muß sich Δg gleich oder innerhalb der möglichen Fehler nahezu gleich Null ergeben. Der Durchschnittswert von Δg für die Beobachtungen auf dem offenen Meere sagt also aus, ob auch hier die Schwere normal sei oder nicht. Aus der Gesamtheit der *Hecker*schen Beobachtungen ergibt sich nun folgendes Resultat:

		mittlerer Fehler	
	cm	cm	
1. Auf dem Indischen Ozean	$\Delta g = + 0{\cdot}048$	$\pm 0{\cdot}035$;	Gewicht = 2
2. Auf dem Großen Ozean:			
a) zwischen Sidney und San Francisco	$\Delta g = - 0{\cdot}005$	$\pm 0{\cdot}039$;	Gewicht = 1·5
b) zwischen San Francisco und Yokohama	$\Delta g = + 0{\cdot}009$	$\pm 0{\cdot}023$;	Gewicht = 5
3. Auf dem Atlantischen Ozean	$\Delta g = + 0{\cdot}008$ [1]	$\pm 0{\cdot}018$;	Gewicht = 8
	cm	cm	
Mittel (nach Gewichten)	$dg = + 0{\cdot}012$	$\pm 0{\cdot}008$	

Das heißt aber: die Schwere ist auf dem offenen Meer annähernd normal und entspricht der *Helmert*schen Schwereformel. Damit kann die *Pratt*sche Hypothese für das offene Meer als erwiesen gelten: die geringere Dichte des Wassers der Ozeane wird durch eine größere Dichte der Erdrinde unterhalb des Meeresbodens kompensiert.

Dieses Resultat hat nur Gültigkeit für den Durchschnitt der *Hecker*schen Beobachtungen: im einzelnen können, wie auf dem Kontinent, Abweichungen von der Prattschen Hypothese, also Schwereanomalien bestehen. Solche ergeben sich unzweifelhaft aus den *Hecker*schen Beobachtungen, namentlich im südwestlichen Teile des Großen Ozeans.

Nachdem so die Größe der Schwerebeschleunigung im Innern der Kontinente und auf dem Meere in Übereinstimmung mit einer der Prattschen Hypothese entsprechenden Massenverteilung ist gefunden worden, muß die Abweichung, welche die Stationen in der Nähe des Steilabfalles der Küste aufweisen, um so auffälliger erscheinen. Es ist das Verdienst von *Schiötz,* gezeigt zu haben, daß die größeren Schwerewerte der Küstenstationen keinen Widerspruch gegen die Prattsche Hypothese bedeuten, sondern im

---

[1]) Entstanden aus der beobachteten Differenz g_{Tiefsee} minus $g_{\text{Küste}} = - 0{\cdot}028$ cm und $g_{\text{Küste}}$ minus $g_{\text{Kontinent}} = + 0{\cdot}036$ cm.

Gegenteil einen neuen Beweis ihrer Richtigkeit liefern. Das kann etwa folgendermaßen anschaulich gemacht werden. Nach der Prattschen Hypothese muß die Dichte Θ unterhalb des Meeresbodens größer sein als die Dichte Θ_1 unterhalb des Kontinentes; unter dem Abfall der Küste geht Θ allmählich in Θ_1 über. Da die Schwere auf dem offenen Meere gleich groß ist wie im Innern des Kontinents, können wir uns die Massenverteilung unterhalb

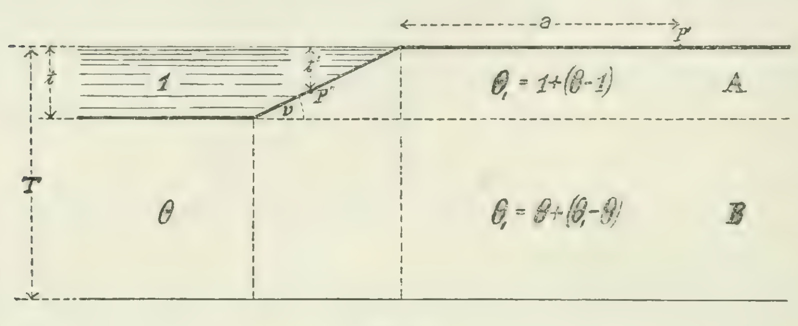


Fig. 18.

einer Kontinentalstation ersetzt denken durch die Massenverteilung im offenen Meere; die wirkliche Massenverteilung entsteht dann durch Superposition der Massen von der Dichtigkeit $(\Theta_1 - 1)$ (siehe Fig. 18)[1]) bis zur Tiefe t und der Massen $(\Theta_1 - \Theta)$ von t bis T, der Tiefe der Ausgleichsfläche. Die Summe dieser superponierten Massen in einem senkrechten Prisma muß gleich Null sein, damit die Massenverteilung der Prattschen Hypothese entspreche; das gibt eine Bedingung für Θ_1:

$$t\,(\Theta_1 - 1) + (T - t)\,(\Theta_1 - \Theta) = 0.$$

Die Schwere für eine Station im Innern des Kontinentes ist dann die Resultante aus der Anziehung 1. der die äußere Erdkruste bildenden Massen von der Dichte 1 und Θ und 2. der lokal superponierten Massen von der Dichte $(\Theta_1 - 1)$ und $(\Theta_1 - \Theta)$. Die Anziehung der superponierten Massen muß gleich Null sein, da sonst die Schwere im Innern des Kontinentes nicht denselben Wert hätte, wie auf dem offenen Meere. Das ist tatsächlich der Fall. Wir können nämlich die Massen $(\Theta_1 - 1)$ und $(\Theta_1 - \Theta)$ als eine ebene Platte von Zylinderform betrachten. Die Anziehung auf den Punkt P′ im Abstand z über der Mitte (vergleiche Fig. 19) beträgt, wenn die Ausdehnung der Platte groß ist gegen ihre Dicke:

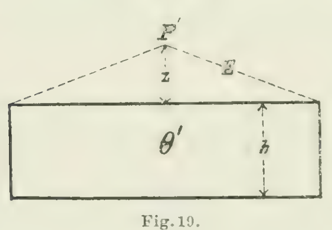


Fig. 19.

[1]) In Fig. 18 ist als Dichte der Massen A statt $\Theta_1 = 1 + (\Theta - 1)$ zu lesen: $\Theta_1 = 1 + (\Theta_1 - 1)$.

$$\frac{3\,\Theta' g}{2\,\Theta_m\,R} \cdot h\left(1 - \frac{z}{E}\right).$$

Für die Dichte Θ' ist hierin bis zur Tiefe t ... $(\Theta_1 - 1)$ und von t bis T ... $(\Theta_1 - \Theta)$ einzuführen; aus der obigen Bedingung für Θ_1 folgt:

$$(\Theta_1 - 1) = \frac{T - t}{T}\,(\Theta - 1)$$

$$(\Theta_1 - \Theta) = -\frac{t}{T}\,(\Theta - 1).$$

Die Anziehung der Massen $(\Theta_1 - 1)$ auf die im Meeresniveau angenommene Beobachtungsstation wird also, da $z = o$ und $h = t$ zu setzen ist, gleich:

$$A = \frac{3g}{2\,\Theta_m\,R} \cdot \frac{T - t}{T}\,(\Theta - 1)\,.\,t$$

und die Anziehung der Massen $(\Theta_1 - \Theta)$, da $z = t$ und $h = T - t$:

$$B = -\frac{3g}{2\,\Theta_m\,R} \cdot \frac{t}{T}\,(\Theta - 1)\,.\,(T - t)\left(1 - \frac{t}{E}\right).$$

Liegt die Station im Innern des Kontinentes, so kann die Platte sehr ausgedehnt angenommen und infolge davon $\frac{t}{E}$ neben 1 vernachlässigt werden; für $t = 4\,km$ und $E = 200\,km$ beträgt der Fehler nur 2%. Dann wird aber der Ausdruck für B dem Ausdruck für A entgegengesetzt gleich: die beiden Anziehungen heben sich also tatsächlich auf.

Befindet sich die Beobachtungsstation aber nicht im Innern des Kontinentes, sondern in der Nähe der Küste im Abstande a, so kann die Platte nicht nach allen Richtungen als sehr ausgedehnt gegenüber ihrer Dicke betrachtet werden und die größere Nähe der positiven Massen $(\Theta_1 - 1)$ kommt dann zur Geltung gegenüber den weiter entfernten negativen Massen $(\Theta_1 - \Theta)$. Im Ausdruck für B kann $\frac{t}{E}$ nicht mehr neben 1 vernachlässigt werden: $A + B$ zusammen ist dann nicht mehr gleich Null, sondern größer als Null.

Umgekehrt liegen die Verhältnisse, wenn wir vom Meere ausgehen und annehmen, die Erdrinde sei hier zusammengesetzt bis zur Tiefe t aus der Superposition der Massen Θ_1 und $(1 - \Theta_1)$ und von t bis T aus der Superposition der Massen Θ_1 und $(\Theta - \Theta_1)$; hier wird fern von der Küste die Wirkung der negativen Massen $(1 - \Theta_1)$ aufgehoben durch die Wirkung der positiven Massen $(\Theta - \Theta_1)$. Mit der Annäherung an die Küste überwiegt aber die Anziehung der näheren, negativen Massen $(1 - \Theta_1)$; daraus folgt, daß man in der Nähe des Küstenabfalls auf dem offenen

Meere eine zu kleine Schwerkraft beobachten müsse. Diese negative Störung hat *Schiötz* an den Ergebnissen der *Hecker*schen Schweremessungen zur See nachgewiesen.

Helmert hat diese Verhältnisse rechnerisch untersucht an Hand der Annahme, die Schwerestörung in der Nähe der Küste entstehe dadurch, daß die Masse A aus der Erdrinde emporgehoben worden sei.[1] Die Dichteverminderung der Massen B unterhalb eines Kontinentes gegenüber der Dichte unterhalb des Meeresbodens beträgt dann

$$\frac{t}{T}\,(\Theta_1 - 1{\cdot}03) = \frac{t}{T}\,\triangle\,\Theta_1$$

wenn für die Dichte des Meereswassers der genaue Wert 1·03 angenommen wird. Unterhalb P'', dem Abfall der Küste, ist die Dichteverminderung

$$\frac{t - t'}{T}\,.\,\triangle\,\Theta_1.$$

Führt man für t, T und den Böschungswinkel ν bestimmte Werte ein, so läßt sich die Schwerestörung berechnen, die ein Punkt im Meeresniveau infolge dieser Massenverteilung erleidet. Stimmt die so berechnete Schwerestörung nicht mit der beobachteten, so kann man die Tiefe T der Ausgleichsfläche variieren, bis Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung herrscht. *Helmert* führt diese Berechnung für 2 Werte von T, nämlich T = 64 und T = 128 *km* aus unter der Voraussetzung eines geradlinigen Küstenverlaufes; das Resultat ist für die Zahlenwerte t = 4 *km*, $\Theta_1 = 2{\cdot}73$, $\triangle\Theta_1 = 1{\cdot}7$ und $\Theta_m = 5{\cdot}52$ nachstehend zusammengestellt:

	Mittel aus	Abstand a vom Küstenrand	cot ν	Beobachtete Schwerestörung	Berechnete Schwerestörung für T = 64 *km*	T = 128 *km*	T_0
1. Gruppe:	14 Stationen	27 *km*	28	+ 0·051	+ 0·036	+ 0·057	110 *km*
2. „	13 „	32 „	62	+ 0·039	+ 0·023	+ 0·041	121 „
3. „	24 „	115 „	52	+ 0·026	+ 0·014	+ 0·027	123 „

Unter T_0 ist derjenige Wert für die Tiefe der Ausgleichsfläche angegeben, dessen Einführung in die Rechnung die beobachtete und berechnete Schwerestörung einer jeden Gruppe zur Übereinstimmung bringen würde. Das einfache Mittel der 3 Werte T_0 beträgt 118 *km*. Die Schwerestörung an der Küste läßt sich somit auch dem numerischen Betrage nach auf Grund einer der *Pratt*schen Hypothese entsprechenden Massenverteilung in der Erdrinde erklären; sie bietet überdies noch die Mittel an die Hand, die Tiefe der Ausgleichsfläche zu berechnen.

[1] *F. R. Helmert,* Die Tiefe der Ausgleichsfläche bei der *Pratt*schen Hypothese für das Gleichgewicht der Erdkruste und der Verlauf der Schwerestörung vom Innern der Kontinente und Ozeane nach den Küsten; Sitzungsberichte der königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften, 1909, XLVIII.

Für das Profil, das durch t = 4 *km* und cot ν = 50 bestimmt ist, ergibt sich mit T = 120 *km*, $\Theta_1 = 2\cdot83$ und $\triangle\Theta_1 = 1\cdot8$ der auf Fig. 20 dargestellte Verlauf der Schwerestörung. Mit der Annäherung an die Küste vom Innern des Kontinentes aus nimmt sie rasch zu und erreicht ein positives Maximum über dem Abfall der Küste mit + 0·058 *cm/sec*²; sie wird dann gleichmäßig kleiner bis zu einer negativen Maximalstörung von — 0·053 *cm/sec*² in 200 *km* Abstand von der Küstenlinie. Mit der Annäherung an das offene Meer geht dann die Schwere wieder in den normalen Wert über.

Der von *Helmert* berechnete Wert der Tiefe der Ausgleichsfläche bildet eine wertvolle Bestätigung desjenigen Wertes, den *Hayford* und *Tittmann* auf folgendem, ganz anderem Wege ermittelt haben. Die aus den sichtbaren Kontinental- und Gebirgsmassen berechneten Lotabweichungen befinden sich nicht in Übereinstimmung mit den beobachteten Lotab-

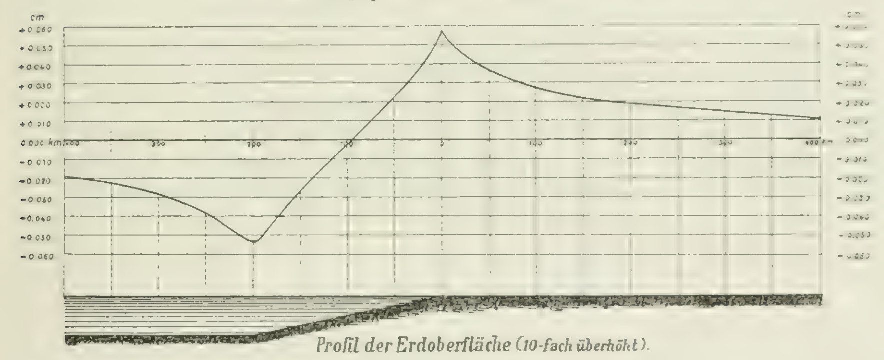


Fig. 20.

weichungen; macht man eine der Prattschen Hypothese entsprechende Annahme über die Verteilung der Massen im Erdinnern, so kann auch deren Wirkung auf die Stellung des Lotes berechnet werden; unbestimmt bleibt zunächst auch hier die Tiefe der Ausgleichsfläche. Wenn die Prattsche Hypothese zutrifft, so muß durch die Berücksichtigung der unterirdischen Massenanlagerung eine bessere Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Lotabweichungen hervorgebracht werden. Die Untersuchung von *Hayford* und *Tittmann*, welche die Lotabweichungen von rund 250 Stationen umfaßt, die über einen großen Teil des nordamerikanischen Kontinentes verstreut liegen, ergibt, daß die beste Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung vorhanden ist, wenn für die Tiefe der Ausgleichsfläche T = 122 *km* angenommen wird.[1])

[1]) *F. R. Helmert*, Die sechzehnte allgemeine Konferenz der Internationalen Erdmessung zu London-Cambridge, September 1909; Zeitschrift für Vermessungswesen, 1909, Heft 36.

Diese Übereinstimmung zwischen den beiden auf verschiedenem Wege und aus Beobachtungen in verschiedenen Erdteilen abgeleiteten Werten für die Tiefe der Ausgleichsfläche bestätigt die allgemeine Gültigkeit der Prattschen Hypothese. Im einzelnen können allerdings erhebliche Ausnahmen von der isostatischen Massenlagerung in der Erdrinde bestehen: Beispiele hierfür bieten die Messungen im Harz und im Breisgau.[1] Gerade solche Gebiete gewähren aber ein besonderes Interesse: die Beziehungen zwischen den Störungen im Gleichgewichtszustande der Erde und den Resultaten verwandter Disziplinen zu suchen, wird eine dankbare Aufgabe der Geophysik bilden.

---

[1]) Vgl. ferner: *F. R. Helmert*, Unvollkommenheiten im Gleichgewichtszustand der Erdkruste. Sitzungsberichte der königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften, 1909. XLIV.

Die Entwicklung der Bildtelegraphie.

Von Prof. Dr. **A. Korn,** Berlin.

Obgleich die Entwicklung der Telautographie, d. h. der telegraphischen Übertragung von Handschriften und Zeichnungen, entsprechend der geringeren technischen Schwierigkeit des Problems, früher eingesetzt hat als die Entwicklung der Phototelegraphie, d. h. der telegraphischen Übertragung von Photographien mit allen ihren Tönungen, wollen wir die Phototelegraphie, als die in vielen Beziehungen interessantere, zuerst in Betracht ziehen. Hierauf wollen wir die telegraphischen Übertragungen von Handschriften, Zeichnungen, allgemein von Schwarz- und Weißbildern mit ihren beiden prinzipiell voneinander verschiedenen Methoden der Kopiertelegraphen und Fernschreiber besprechen und am Schlusse einige Bemerkungen über die Aussichten des elektrischen Fernsehens anknüpfen.

I. Die Phototelegraphie.

Da man durch einen Telegraphendraht nur elektrische Ströme übersenden kann, welche zeitlich in ihren Intensitäten variieren, kann man sich wohl kaum eine andere Art der telegraphischen Übertragung einer Photographie denken als diejenige, welche auf der sukzessiven, zeitlich möglichst rasch aufeinander folgenden Übertragung der einzelnen Elemente oder Bausteine der Photographie beruht. Man kann sich etwa die zu übertragende Photographie aus 100 oder mehr Zeilen und jede Zeile aus 100 oder mehr Elementen zusammengesetzt denken, jedes Element der Photographie kann man in bezug auf seine Tönung abschätzen, ihm gewissermaßen eine Maßzahl der Tönung beilegen; wenn das Element eine sehr helle mittlere Tönung hat, wird man ihm eine große Maßzahl beilegen, einem dunklen Elemente eine kleine Maßzahl, und diese Maßzahlen kann man nacheinander zum Empfangsorte telegraphieren, wo mit Hilfe der übersandten Daten dann das Bild wieder zu rekonstruieren wäre. Neben dieser statistischen, mehrfach vorgeschlagenen und gelegentlich, wenn auch in rudimentärer Form zur Ausführung gebrachten Methode, welche man als eine statistische Übertragungsmethode bezeichnen kann, ist man darauf bedacht gewesen, automatische Einrichtungen für solche telegraphische

Übertragungen zu finden. Da das Grundprinzip solcher automatischer Apparate immer wieder auf dieser statistischen Methode beruhen muß, ist zunächst ein Instrument vonnöten, welches imstande ist, die Helligkeit der einzelnen Bausteine der Photographie zu messen und wenn möglich gleich die Maßzahlen der Helligkeiten in Intensitäten elektrischer Ströme umzusetzen. Hier haben sich nun zwei Wege als gangbar erwiesen, welche wir als

1. die Methode der lichtempfindlichen Zellen,
2. die Reliefmethode

bezeichnen können.

Bei der ersteren Methode wird das Licht einer konstanten Lichtquelle auf ein Element der Photographie konzentriert, die am besten in Gestalt eines transparenten Films genommen wird, und es wird das durch das Element der Photographie hindurchdringende Licht auf eine lichtempfindliche Zelle geworfen, deren Eigenschaften sich je nach der Belichtung verändern, z. B. Zellen, welche je nach der Belichtung dem elektrischen Strom einen größeren oder kleineren Widerstand entgegensetzen.

Bei der zweiten Methode wird ein Kohledruck der vorgelegten Photographie hergestellt, welcher je nach der Tönung der Photographie an den verschiedenen Elementen ein größeres oder kleineres Relief aufweist; indem man einen Stift über die einzelnen Bildelemente gleiten läßt, kann man erreichen, daß derselbe je nach dem Relief, d. h. je nach der Tönung des Elementes mehr oder weniger gehoben wird und dadurch mehr oder weniger elektrischen Widerstand in die Leitung eines elektrischen Stromes vom Sender zum Empfänger einschaltet.

Von allen lichtempfindlichen Zellen hat sich bisher die Selenzelle am besten bewährt; das Selen, ein dem Schwefel in seinen übrigen Eigenschaften sehr ähnliches Element, zeigt eine sehr erhebliche Änderung seines spezifischen Leitvermögens mit der Belichtung, eine Eigenschaft, welche im Jahre 1873 von *Smith* und *May* bei Gelegenheit der Legung eines transatlantischen Kabels entdeckt wurde. Da das Selen einen ziemlich großen spezifischen Widerstand hat, muß man den Selenwiderständen, wenn sie nicht gar zu groß werden sollen, einen großen Querschnitt geben, und das geschieht am besten nach dem Vorgange von *Bidwell*, indem man zwei dünne Matalldrähte sehr nahe aneinander in flachen Schraubenlinien um eine Glimmerplatte wickelt und eine dünne Selenschicht zwischen den beiden Drähten ausbreitet.

Wenn man den Strom einer Akkumulatorenbatterie durch eine solche Selenzelle und eine Fernleitung vom Sender zum Empfänger schickt, so erhält man am Empfangsorte einen um so stärkeren Strom, je heller die Selenzelle belichtet wird. Man kann daher mit Hilfe dieser Selenzellen in einfacher Weise die Tönungen jedes Bausteines der Photographie messen und einen der Tönung entsprechend abgestuften Strom vom Geber zum Empfänger senden. Am Empfangsorte wird man sich einen photographischen Film oder ein sensibles Papier in ebenso viele Zeilen, und jede Zeile in

ebenso viele Elemente geteilt denken, wie dies im Geber mit der Originalphotographie geschehen ist; wenn der dem ersten Bausteine der Photographie entsprechende Strom ankommt, wird man das erste Element des Empfangsfilms von einer Lichtquelle um so stärker belichten lassen, je stärker der vom Geber ankommende Strom ist: dann wird man sowohl im Geber als auch im Empfänger zu dem zweiten Bausteine übergehen und so fort, bis das ganze Bild übertragen ist.

Eine derartige Übertragung mit Selen im Geber ist, allerdings in ziemlich rudimentärer Weise, mit Bausteinen von 16 mm^2 schon 1881 von *Bidwell* versucht worden, doch konnte von einer Lösung des Problems wohl erst gesprochen werden, als es mir gelang, genügend rasch folgende Empfangsinstrumente mit dem Selengeber zu kombinieren, die Bausteine auf 1 mm^2 und weniger herabzudrücken und auch den Trägheitsfehlern der Selenzellen einigermaßen entgegenzutreten.

Die Apparate, welche im Jahre 1907 zum ersten Male die Übertragung von Photographien zwischen München—Berlin, Berlin—Paris, Paris—London ermöglichten, waren folgendermaßen konstruiert:

Der zu übertragende Film wird im Geber auf einen Glaszylinder gewickelt, der von einem Elektromotor in gleichmäßige Drehung um seine Achse gesetzt wird und sich mit Hilfe einer Schraube auf der Achse bei jeder Drehung ein klein wenig in der Richtung der Achse verschiebt. Das Licht einer Nernstlampe wird auf ein Element des Films konzentriert, das durch den Film und den Glaszylinder hindurchgehende Licht auf eine Selenzelle geworfen und durch die Zelle der Strom einer Akkumulatorenbatterie zum Empfänger gesandt. Die Selenzelle tastet so, in eng aneinander verlaufenden Schraubenlinien, das Bild zeilenweise ab, und es wandern Ströme vom Geber zum Empfänger, welche in ihren Intensitäten fortlaufend den Tönungen der Elemente entsprechen, welche gerade im Geber von dem Lichtbündel der Nernstlampe durchsetzt werden.

Im Empfänger dreht sich ein dem Geberzylinder ähnlicher Zylinder ganz ähnlich wie jener, und es wird wieder mit Hilfe eines Linsensystems das Licht einer Nernstlampe auf ein Element des Empfangsfilms geworfen, welcher um den rotierenden Empfangszylinder aufgewickelt ist. Wir haben dafür zu sorgen, daß das auf den Empfangsfilm fallende Licht mit Hilfe der vom Geber ankommenden Ströme mehr oder weniger geschwächt wird, je nach der Intensität der ankommenden Ströme, d. h. je nach der Tönung der korrespondierenden Elemente im Geber; wir haben ferner dafür zu sorgen, daß die Drehungen im Geber und Empfänger so genau übereinstimmen, daß im Empfänger gerade das Element des Empfangsfilms belichtet wird, welches dem gleichzeitig im Geber belichteten Elemente des Originalfilms entspricht: wenn wir den technischen Ausdruck für diese Korrespondenz gebrauchen wollen: es muß ein möglichst vollkommener Synchronismus zwischen den Drehungen des Gebe- und Empfangszylinders stattfinden. Wenn dieser Synchronismus vorhanden ist und wenn das auf den Empfangsfilm fallende Licht den vom Geber ankommenden Strömen

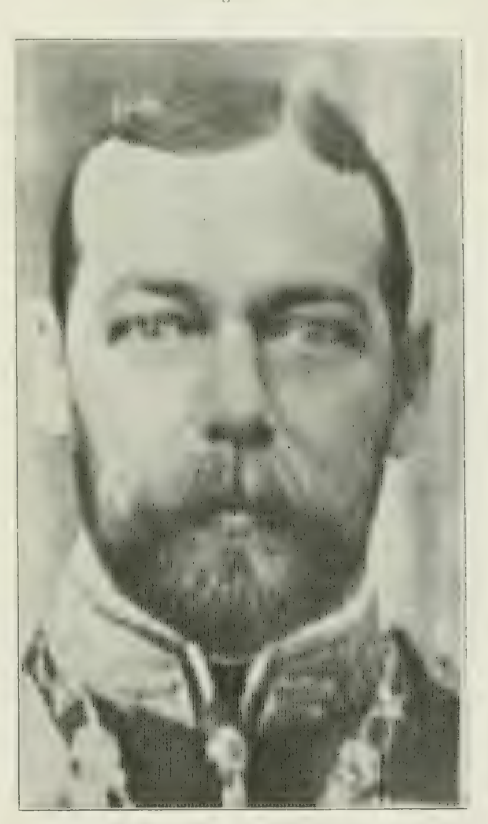
entsprechend geschwächt wird, muß der Geberfilm am Empfangsorte reproduziert werden.

Das Problem der synchronen Drehungen zweier Zylinder an entfernten Stationen ist ein bekanntes Problem der Telegraphentechnik, das schon für die Zwecke der Typentelegraphen und der weiter unten zu beschreibenden Kopiertelegraphen mehrere recht gute Lösungen erhalten hat, und es handelte sich hier nur darum, eine solche Anordnung zu wählen, bei der die Übertragung der Photographie nicht durch die Synchronismusanordnung gestört wird. Die Einrichtung, welche gewählt wurde, ist folgende: Der Empfangszylinder wird für sich, ebenso wie der Gebezylinder, von einem Elektromotor angetrieben, man gibt aber den beiden Zylindern nicht genau dieselbe Umdrehungsgeschwindigkeit, sondern man läßt die Geschwindigkeiten ein wenig, 1—2%, differieren; es wird aber der Empfangszylinder nach jeder Umdrehung automatisch durch ein kleines Häkchen aufgehalten, und erst in dem Momente, in dem der Gebezylinder nachgekommen ist und eine neue Zeile beginnt, wird durch ein besonderes, vom Geber zum Empfänger gehendes telegraphisches Zeichen (das Synchronismussignal) der Empfangszylinder freigemacht, so daß er jede neue Zeile exakt in demselben Moment beginnt wie der Gebezylinder. Für die Herstellung des Synchronismus wird daher die Fernleitung nur einmal während jeder Umdrehung gebraucht, und zwar in einem kurzen Momente zu Beginn der Zeile, wo die Leitung nicht für die Übertragung der Photographie benutzt wird.

Die wesentliche Schwierigkeit bestand in der Konstruktion eines Empfangsapparates, welcher gestattet, mit Hilfe der vom Geber ankommenden Ströme das auf den Empfangsfilm fallende Licht, entsprechend der Intensität der Linienströme, oder genauer, entsprechend der Tönung der korrespondierenden Elemente im Geber, zu schwächen. Zu diesem Zwecke werden im Empfänger nun die Linienströme durch ein sogenanntes Saitengalvanometer hindurchgeleitet, welches in seiner üblichen Form aus einem dünnen Metallfaden besteht, der zwischen den Polen eines kräftigen Magneten ausgespannt wird. Wenn durch den Metallfaden elektrische Ströme hindurchgeleitet werden, so wird der Faden senkrecht zu den Richtungen der Kraftlinien abgelenkt, in der einen oder anderen Richtung, je nach der Richtung der durch den Metallfaden hindurchgesandten Ströme. Bei den hier benutzten Saitengalvanometern ist nicht bloß ein Metallfaden zwischen den Polen des Magneten ausgespannt, sondern man benutzt zwei parallele Fäden, auf deren Mitte ein winziges Aluminiumblättchen aufgeklebt ist; wenn die Linienströme durch diese beiden Fäden hindurchgehen, werden sie, und mit ihnen das Aluminiumblättchen, je nach der Intensität der Ströme, mehr oder weniger abgelenkt. Man konzentriert nun das Licht der Nernstlampe im Empfänger zunächst mit Hilfe einer Linse auf das Aluminiumblättchen und entwirft mit Hilfe einer zweiten Linse ein reelles, vergrößertes Bild des Blättchens auf eine Öffnung des Empfangskastens, in welchem der Empfangsfilm rotiert; es wird die Einrichtung getroffen, daß die Öffnung des Empfangskastens gerade von dem Schatten des Aluminiumblättchens

verdeckt wird, wenn kein Strom vom Geber ankommt; wenn dagegen Ströme vom Geber anlangen, wird das Aluminiumblättchen mehr oder weniger abgelenkt, der Schatten desselben läßt die Öffnung zum Empfangskasten mehr oder weniger frei, so daß mehr oder weniger Licht in den Empfangskasten eindringt; das eindringende Licht wird mit Hilfe einer kleinen Sammellinse auf ein Element des Empfangsfilms gesammelt, und es ist klar, daß auf diese Weise dieses Element des Empfangsfilms mehr oder weniger Licht erhält, je größer die Linienströme sind, d. h. je heller das entsprechende Element im Geber getönt ist.


Fig. 21.



Phototelegraphie mit Selen im Geber.
(Übertragungszeit 12 Minuten.)
(Prinz von Wales.)

Damit sind nun aber noch nicht alle Schwierigkeiten überwunden: den Selenzellen haften im allgemeinen störende Trägheitsfehler an, welche in vielen Fällen, wenn hier keine Abhilfe geschaffen wird, die Schärfe des empfangenen Bildes zerstören. Wenn man eine Selenzelle hell belichtet und sie dann ins Dunkle bringt, nimmt sie nicht instantan den großen Widerstand an, den sie besitzt, wenn sie lange im Dunkeln gelegen hat, sie behält gewissermaßen früher empfangene Eindrücke zurück, und hierunter müssen natürlich die Fernphotographien leiden. Es ist mir nun gelungen, diese Trägheitsfehler durch eine besondere Einrichtung im Geber erheblich zu verringern, durch eine Einrichtung, welche ich als **Selenkompensator** bezeichnet habe. Diese Einrichtung besteht darin, daß man im Geber nicht bloß eine Selenzelle benutzt, sondern deren zwei, welche einander entgegengeschaltet sind, so daß der zum Empfänger wandernde Strom größer wird, wenn die eine Zelle belichtet wird, aber kleiner, wenn die andere Zelle belichtet wird; es wird die zweite Zelle (die Kompensationszelle) so gewählt, daß sie weniger empfindlich ist, aber größere Trägheitserscheinungen aufweist als die erste Zelle (die Fühlerzelle); man kann auf diese Weise durch eine geeignete Schaltung erreichen, daß sich zwar die Empfindlichkeit

der Anordnung ein wenig verringert, daß aber die Trägheitsfehler in zufriedenstellender Weise ausgeschaltet werden.

Diese fernphotographischen Apparate haben auf Entfernungen von 1200 *km* (z. B. auf der Linie Berlin—Paris) befriedigende Resultate ergeben, wenn keine Störungen durch Nebenleitungen eintraten; da die Maximalströme bei diesen Übertragungen mit Selen im Geber 1—2 Milliampère sind, können natürlich starke Stromschwankungen in nahen Nebenleitungen Störungen hervorrufen, und es mußten daher zu den Übertragungen die späten Nachtstunden gewählt werden, in denen der Verkehr weniger groß ist; wenn als Nebenleitungen nur Telephonleitungen in Betracht kommen, so ergeben sich im allgemeinen keine Störungen, höchstens durch die Weckrufe bei Beginn und bei Beendigung der Gespräche; zwischen Berlin und München (ca. 600 *km*) waren nur solche Störungen, die dem Bilde nicht wesentlich schaden, vorhanden, wenn nicht größere Isolationsfehler in der Leitung auftraten, durch welche auch das Fernsprechen behindert wurde. Infolge der Kleinheit der Linienströme bei der Fernphotographie mit Selen im Geber kann man zu gleicher Zeit über dieselbe Linie sprechen und ein Bild übertragen, man muß natürlich Weckrufe vermeiden, welche sich sofort auf der Fernphotographie reproduzieren. Die Transmissionsdauer für ein Porträt, wie das hier abgebildete, ist 12 Minuten.

Die Reliefmethode ist, abgesehen von einigen Vorschlägen, welche nicht zu praktischer Ausführung gelangten *(Eaton, Kiszelka)*, in ernsthafter Weise von *Amstutz* in Angriff genommen worden; der Geber besteht hier aus einem Zylinder, auf welchem die zu übertragende Photographie als Kohle- oder Pigmentdruck aufgetragen ist, und eine Metallspitze gleitet auf derselben in ähnlicher Weise wie der Taststift eines Phonographen auf der Phonographenwalze; entsprechend den Erhöhungen des Bildes, welche den Tönungen der Photographie entsprechen, wird er mehr oder weniger gehoben und schaltet dabei in die Fernleitung mehr oder weniger Widerstand ein. Als Empfangseinrichtung könnte man am besten eine ähnliche Einrichtung wählen wie bei meinem phototelegraphischen Apparate, und auch die Synchronismuseinrichtung könnte in derselben Weise gewählt werden, doch standen diese Apparate *Amstutz* zur Zeit seiner Versuche noch nicht zur Verfügung, und er wählte als Empfangseinrichtung einen Gravierstichel, welcher, durch die magnetischen Kräfte der Linienströme beeinflußt, in eine Wachswalze, je nach der Intensität der Linienströme, stärkere oder schwächere Eindrücke machte. Von dem Wachsklischee konnten dann beliebig viele Druckabzüge gemacht werden. In der neuesten Zeit hat der französische Ingenieur *Belin* die Methode wieder aufgenommen und mit dem *Amstutz*schen Geber einen photographischen Empfänger kombiniert, der sich von dem meinigen dadurch unterscheidet, daß er an Stelle des Saitengalvanometers einen Oscillographen verwendet; die Synchronismuseinrichtung stimmt mit der meinigen überein. Wie schon bemerkt, glaube ich, daß auch hier das Saitengalvanometer bessere Dienste leisten

würde als der Oscillograph, in jedem Falle würde der Empfänger billiger und weniger umfangreich. Für praktische Zwecke sehe ich eine Schwierigkeit für die Anwendung der Reliefmethode darin, daß die Anfertigung der Reliefklischees in der genügenden Härte eine zu große Zeit beansprucht und daß die Bilder auf der Geberwalze sehr exakt aufgetragen sein müssen, da kleine Fehler hierin große Fehler in der Übertragung hervorbringen müssen, und diese Schwierigkeit dürfte dadurch noch größer geworden sein, daß *Belin* in seinen neuesten Apparaten nicht mehr mit einem gewöhnlichen Tasthebel im Geber arbeitet, der je nach seiner Stellung mehr oder weniger Widerstand in die Fernleitung einschaltet, sondern mit einer Art Mikrophoneinrichtung, durch welche bei dem Heben des Taststiftes die zum Empfänger gehenden Ströme in abgestufter Weise vergrößert werden.

II. Die Kopiertelegraphen.

Die Übertragung von Handschriften, Zeichnungen, allgemein von Schwarz- und Weißbildern ist insofern einfacher als die Übertragung getönter Photographien, da hier keine Tönungen zu übermitteln sind; wenn wir nach einer ähnlichen Methode der zeilenweisen Übertragung verfahren, werden wir mit Stromstößen ohne Abstufungen arbeiten können; jedesmal, wenn ein Stromstoß vom Geber zum Empfänger gesandt wird, soll ein Eindruck auf dem Empfangspapiere entstehen, während kein Eindruck entsteht, wenn kein Stromstoß ankommt. In diesem Falle kann man sich im Geber viel einfacherer Hilfsmittel bedienen als der Selenzelle bzw. des Reliefbildes. In der Tat sind derartige einfache Geber schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts erdacht und ausgeführt worden; der erste derartige Kopiertelegraph wurde von dem Engländer *Bakewell* im Jahre 1847 konstruiert, und seine ersten telegraphisch übermittelten Handschriften erregten auf der Weltausstellung in London im Jahre 1851 berechtigtes Aufsehen. In dem *Bakewell*schen Geber, welcher für alle späteren Kopiertelegraphen vorbildlich geworden ist, wird die zu übertragende Handschrift oder Zeichnung mit einer die Elektrizität nicht leitenden Tinte auf eine Metallfolie geschrieben und die Folie um einen Zylinder gewickelt, der ähnlich einer Phonographenwalze durch ein Uhrwerk gedreht wird. Auf dem Zylinder schleift eine Metallspitze, welche sich mit Hilfe einer ähnlichen Führung, wie sie die Taststifte eines Phonographen besitzen, während jeder Umdrehung ein wenig in der Richtung der Zylinderachse verschiebt, so daß die Spitze während der Drehung des Zylinders die Folie in einer feinen, sich in engen Zeilen aneinander schließenden Schraubenlinie abtastet; jedesmal nun, wenn die Spitze auf eine leitende Stelle der Folie trifft, wird ein elektrischer Strom geschlossen, welcher vom Geber zum Empfänger gesandt wird; jedesmal aber, wenn die Spitze auf eine nichtleitende Stelle (die Schrift bzw. die Zeichnung) trifft, ist der Stromkreis geöffnet, und es gelangt kein Stromstoß zum Empfänger. Im Empfänger wird ein geeignet chemisch präpariertes Papier um einen dem Gebezylinder ähnlichen Empfangs-

zylinder gewickelt, welcher synchron mit dem Gebezylinder rotiert, und auf dem Zylinder schleift wieder eine Metallspitze, welche sich mit Hilfe einer der Einrichtung im Geber ähnlichen Führung während jeder Umdrehung des Zylinders ein wenig in der Richtung der Zylinderachse verschiebt. Die vom Geber ankommenden Ströme werden nun durch die Metallspitze, das mit einer geeigneten Flüssigkeit getränkte Papier und dann zur Erde geleitet; jedesmal, wenn ein Stromstoß anlangt, wird das Papier an der Stelle, an der es von der Metallspitze berührt wird, blau gefärbt, während es farblos bleibt, wenn kein Stromstoß ankommt. Man erhält auf diese Weise die Schrift oder die Zeichnung, welche auf der Metallfolie des Gebers in nichtleitendem Material aufgetragen ist, auf dem Empfangspapiere weiß auf blauem Grunde reproduziert. Zur damaligen Zeit machte die Synchronismuseinrichtung große Schwierigkeiten, und es konnte nur sehr langsam gearbeitet werden. Der historischen Gerechtigkeit wegen sei erwähnt, daß ein Teil der dem Kopiertelegraphen zugrunde liegenden Erfindungsgedanken schon 1843 von dem Schotten *Alexander Bain* ausgesprochen worden war, der durch eine Reihe anderer wichtiger Erfindungen auf dem Gebiete der Schwachstromtechnik, im besonderen durch seine Ausbildung der chemischen Telegraphen und die Konstruktion der ersten elektrischen Uhren bekannt ist. In den fünfziger Jahren erhob sich eine sehr heftige Polemik zwischen den beiden Erfindern bezüglich der Priorität ihrer Kopiertelegraphen, und dieser Streit ist zweifellos dahin zu entscheiden, daß *Bain* zuerst die Grundzüge der Konstruktion ausgesprochen hat, daß aber *Bakewell* zum ersten Male einen Apparat ausführte, mit Hilfe dessen wirkliche Übertragungen gelangen und der übrigens gegen die *Bain*schen Grundideen manche prinzipielle Abweichungen aufweist. *Bain* führte gleichfalls bald nach den ersten Resultaten einen Apparat wirklich aus, er hatte aber, ebenso wie *Bakewell*, vor allem mit den Schwierigkeiten des Synchronismus zu kämpfen, und aus diesem Grunde konnte eine praktische Ausnutzung dieser ersten Apparate nicht erfolgen. Mit größerem praktischen Erfolge führte der Abbé *Caselli* den Kopiertelegraphen in Frankreich ein, indem er mit Hilfe des Mechanikers *Froment* in Paris eine originelle Synchronismuseinrichtung konstruierte und die Zylinder-Schraubenbewegung durch eine hin und her gehende Bewegung ersetzte, welche durch die Schwingungen eines Pendels mit Hilfe eines an dem Pendel befestigten Hebels hervorgerufen wurde. Der *Caselli*sche Apparat, auch Pantelegraph oder Autotelegraph genannt, war eine Zeitlang zwischen Paris und einigen Städten der Provinz in Frankreich in praktischem Betrieb, konnte sich aber nicht dauernd behaupten.

An Stelle der elektrochemischen Reproduktion im Empfänger wurde auch bald die elektromechanische Reproduktion versucht, indem im Empfänger jedesmal, wenn ein Stromstoß ankam, ein Schreibstift mit Hilfe eines Elektromagneten gegen ein weißes Empfangspapier gedrückt wurde und auf demselben einen Eindruck machte, während dieser Eindruck unterblieb, falls kein Stromstoß vom Geber eintraf; derartige Empfänger für Kopier-

telegraphen wurden zum ersten Male, allerdings in ziemlich roher Weise, von *Hipp* schon im Anfang der fünfziger Jahre beschrieben; im besonderen aber verdienen die Ausführungen von *Meyer* und von *Lenoir* in den sechziger und siebziger Jahren eine besondere Erwähnung, da die Apparate dieser Erfinder ebenso wie der *Casellische* Apparat einige Zeit wirklich dem praktischen Verkehr zwischen entfernten Städten gedient haben.

Der Wettkampf zwischen den elektrochemischen und den elektromechanischen Empfängern hat sich bis in die neueste Zeit fortgesetzt, nur ist jetzt noch der photographische Empfänger hinzugekommen, der an Rekordierungsgeschwindigkeit alle anderen übertrifft.

Von den elektrochemischen Apparaten erwähnen wir im besonderen den Kopiertelegraphen von *D'Arlincourt*, der zum ersten Male für den Synchronismus von Kopiertelegraphen das Prinzip anwandte, den einen der beiden Apparate, den Gebe- bzw. Empfangszylinder, ein wenig rascher laufen zu lassen und nach jeder Umdrehung automatisch so lange zum Stillstand zu bringen, bis auch der langsamer laufende Zylinder die neue Zeile beginnt, und der, ähnlich wie bald darauf der dänische Physiker *Lacour* bei der Konstruktion seines phonischen Rades, die Schwingungen abgestimmter Stimmgabeln zur Synchronisierung verwendet. Elektrochemisch im Empfänger war auch der Kopiertelegraph, den *Edison* auf der Pariser elektrischen Ausstellung 1881 demonstrieren ließ, sowie die Apparate des Amerikaners *Sawyer*, der Ende der siebziger Jahre größere Erfolge in den Vereinigten Staaten erzielte; *Edison* verwandte, wie dies schon im Jahre 1865 von dem Franzosen *Hubert* vorgeschlagen worden war und wie dies *Sawyer* auch gelegentlich tat, im Geber eine Art Reliefeinrichtung: die zu übertragende Handschrift wird nicht auf eine Metallfolie aufgetragen, sondern auf gewöhnlichem weißen Papier aufgeschrieben; nur drückt man beim Schreiben etwas stärker auf, so daß die Schrift eine Art Relief auf dem Papier erzeugt; über dieses Papier gleitet nun ein Stift, der jedesmal, wenn er gehoben wird, den Strom zum Empfänger einschaltet. Wir vervollständigen diese Aufzählung der elektrochemischen Kopiertelegraphen, indem wir noch die Apparate von *Denison* und *Sheehy* (in den achtziger Jahren) und den jüngsten Apparat von *Thorne Baker* erwähnen, der zurzeit auf der Linie London-Manchester in praktischem Betrieb ist.

Die erfolgreichsten elektromechanischen Kopiertelegraphen waren nach den bereits genannten Apparaten von *Meyer* und *Lenoir* die Kopiertelegraphen von *Hummel* und die Apparate von *Dunlany*, *Palmer* und *Mills* (in den neunziger Jahren), welche zwischen entfernten Städten der Vereinigten Staaten in Betrieb waren; in neuester Zeit ist eine ähnliche Konstruktion von *Sémat* als téléautocopiste und von *Carbonnelle* als téléautograveur bezeichnet worden; von allen diesen Apparaten hat nur der *Carbonelle*sche eine praktischen Ansprüchen genügende Transmissionsgeschwindigkeit, aber auch dieser nur für nicht sehr große Entfernungen, da er nur bei Verwendung ziemlich großer Linienströme eine solche Ge-

schwindigkeit der Übertragung gestattet. Der *Carbonelle*sche Empfänger besteht aus einer Telephonmembran, welche in ihrer Mitte einen mit einer Spitze versehenen Stift trägt, der nun entweder durch Kohlepapier hindurch auf weißem Papier einen Eindruck macht, wenn die Membran Schwingungen ausführt, oder in eine weiche Metalloberfläche direkt graviert, so daß auf der Metalloberfläche ein zum sofortigen Kopieren sehr geeignetes Klischee entsteht.

Ein rascheres Arbeiten als die elektrochemischen und elektromechanischen Empfänger gestatten die photographischen Empfänger, und ich will


Fig. 22.



Telautographie (Saitengalvanometer im Empfänger).
(Übertragungszeit 10 Minuten.)
(König Eduard in Berlin, Februar 1909.)

sogleich die Einrichtung beschreiben, welche ich dem photographischen Kopiertelegraphen im Anschluß an die fernphotographischen Apparate gegeben habe, eine Einrichtung, welche in der jüngsten Zeit zwischen Berlin und Paris, zwischen Paris und London und zwischen London und Manchester in praktischem Betriebe gewesen ist. Die Sendereinrichtung dieses Kopiertelegraphen oder Telautographen entspricht vollständig der ursprünglichen *Bakewell*schen Einrichtung: das zu übertragende Bild, Handschrift, Zeichnung, Karte, Autotypie etc. wird in nichtleitendem Material auf eine Metallfolie aufgetragen und um einen Zylinder gewickelt.

der in gleichmäßige Umdrehung versetzt und von einem Metallstift in einer feinen Schraubenlinie abgetastet wird. Der Metallstift schließt jedesmal einen elektrischen Strom, der zum Empfänger gesandt wird, wenn der Stift auf eine leitende Stelle der Folie trifft, im anderen Falle bleibt das Stromzeichen aus; die Synchronismuseinrichtung zwischen Geber und Empfänger ist genau dieselbe wie bei dem phototelegraphischen Apparate; wir brauchen daher nur zu beschreiben, wie auf dem Empfangsfilm (oder sensiblen Papier), der synchron mit der Folie im Geber rotiert, das Bild photographisch mit Hilfe der anlangenden Stromstöße reproduziert wird. Wie bei dem phototelegraphischen Empfänger wird der Empfangsfilm durch eine Nernstlampe belichtet, und man hat nur dafür zu sorgen, daß das auf den Empfangsfilm fallende Licht jedesmal abgefangen wird, wenn ein Stromstoß vom Geber ankommt. Zu diesem Zwecke werden die Linienströme wieder durch ein Saitengalvanometer geleitet, das aber hier seine gewöhnliche Form hat, also aus einem feinen, zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagneten ausgespannten Metallfaden oder Metallbändchen besteht; dieser Metallfaden wird jedesmal aus seiner Ruhelage abgelenkt, wenn ein Strom vom Geber ankommt. Es wird nun das Licht der Nernstlampe im Empfänger auf den Metallfaden konzentriert und mit Hilfe einer zweiten Linse ein reelles, vergrößertes Bild des Fadens auf einen Spalt geworfen, durch welchen allein Licht in den Empfangskasten einfallen und den in dem Empfangskasten rotierenden Film belichten kann. Es ist die Einrichtung getroffen, daß der Schatten des Metallfadens gerade den Spalt bedeckt, wenn kein Strom vom Geber ankommt, während bei einer Ablenkung des Fadens durch die Linienströme der Schatten des Fadens die Öffnung freimacht; das durch den Spalt in den Empfangskasten einfallende Licht wird noch durch eine kleine Sammellinse auf ein Element des Empfangsfilms konzentriert.

Die Einrichtung ist, wie man sieht, der Empfangseinrichtung für Phototelegraphie ganz ähnlich, da man hier aber mit dem *Bakewell*schen Geber und daher mit wesentlich stärkeren Strömen arbeiten kann als bei der Phototelegraphie, kann man zu verhältnismäßig noch viel größeren Transmissionsgeschwindigkeiten kommen als dort. Es ist leicht möglich, mit Hilfe dieser Methode 1000 Zeichen in der Sekunde zu rekordieren, und damit ist noch nicht die obere Grenze erreicht, während bei den elektrochemischen und elektromechanischen Empfängern, wenn man nicht zu betriebsmäßig unzulässigen Stromstärken übergeht, kaum mehr als zirka 200—300 Zeichen in der Sekunde rekordiert werden können.

Eine bedeutende Transmissionsgeschwindigkeit ist erforderlich, wenn man mit Hilfe der Kopiertelegraphen Autotypien übertragen will, also diese Methode auch zur Übermittelung der Photographien in der Form verwenden will, wie Photographien im allgemeinen im Druck reproduziert werden.

Es ist klar, daß eine Photographie nur mit Hilfe dieser Methode übertragen werden kann, wenn sie vorher in ein Schwarz- und Weißbild

verwandelt wird, wie dies zur Herstellung z. B. der Zeitungsklischees dadurch geschieht, daß man die Photographie durch einen sogenannten Linienraster kopiert, d. h. durch eine von vielen feinen Linien durchzogene Glasplatte; die Tönungen der Photographie unterscheiden sich in dem kopierten Bilde weniger durch die Abstufung der Schwärzungen, als in der Ausdehnung der geschwärzten Stellen zwischen den Linien des Rasters, und wenn man die Kopie auf die sensible Oberfläche einer Metallfolie ausführt und dieselbe so behandelt, daß die dunkeln Stellen metallisch blank, die hellen Stellen nichtleitend werden, hat man offenbar ein für die Transmission mit Hilfe des Kopiertelegraphen geeignetes Klischee erhalten. Wenn man nun ein einigermaßen detailreiches Bild übersenden will, dürfen die Linien des Rasters nicht gar zu weit voneinander entfernt sein, man darf keinen allzu groben Raster verwenden. Bei den bisherigen Versuchen auf den Linien Berlin—Paris—London—Manchester wurden im allgemeinen Linienraster mit 2—4 Linien auf 1 *mm* verwendet, und da der Empfangsapparat die Quantitäten in der Ausdehnung der nichtleitenden Stellen zwischen den einzelnen Rasterstrichen noch zum Ausdruck bringen soll, ist ohneweiters klar, daß tatsächlich die große Geschwindigkeit von ca. 1000 Zeichen pro Sekunde nötig ist, um in praktisch möglichen Übertragungszeiten ein einigermaßen detailreiches Bild zu übertragen.

Zurzeit wird der telautographischen Übertragung der Photographien der Vorzug gegeben, weil diese Übertragungen größere Schärfe der Zeichnung aufweisen als die Phototelegraphien mit Selen im Geber, doch hat auch die direkte Wiedergabe der Tönungen ihre Vorteile, so daß sich zweifellos auch die Methode mit Selen im Geber neben der telautographischen wird behaupten können, namentlich über Leitungen großer Kapazität, in denen so rasch aufeinander folgende Stromstöße, wie es für die Kopiertelegraphen notwendig ist, nicht übertragen werden können; allerdings wird auch für die Methode mit Selen im Geber bei Versuchen durch lange unterseeische Kabel mit ziemlich großen Transmissionszeiten zu rechnen sein.

Außer dem Saitengalvanometer kann man zur photographischen Aufzeichnung in den Empfängern von Kopiertelegraphen auch die magnetische Drehung kleiner Spiegelchen durch die Linienströme verwenden. Ein Vorschlag in dieser Richtung wurde schon Ende der siebziger Jahre von *Dillon* gemacht, doch sind derartige Apparate nicht zur praktischen Ausführung gelangt; ich habe im Empfänger auch gelegentlich diese Methode verwendet, indem ich den Spiegel eines Oscillographen so einstellte, daß er in der Ruhelage Licht in den Empfangskasten sandte, das auf ein Element des Empfangsfilms konzentriert wurde, während bei einer Ablenkung des Spiegelchens durch die Linienströme kein Licht in den Empfangskasten geworfen wurde; ich habe auch ähnliche Versuche mit einem kleinen Spiegelchen ausgeführt, welches durch die Schwingungen einer Telephonmembran gedreht wird, wenn Linienströme durch das Telephon geleitet werden, doch sind die Versuche bisher stets zugunsten des Saitengalvano-

meters ausgefallen, so daß dieses Instrument meiner Ansicht nach das geeignetste Empfangsinstrument für Kopiertelegraphen ist.

Im besonderen ist die Verwendung des Saitengalvanometers angezeigt, wenn es sich um den drahtlosen Empfang von Telautographien handelt: die Möglichkeit, auch auf drahtlosem Wege Telautographien zu empfangen, ist schon Ende der neunziger Jahre von dem Engländer *Greville-Williams* angedeutet worden, doch sind die bisherigen Versuche, welche von verschiedenen Seiten in der Folge angestellt wurden, meistens mit Hilfe des Kohärers im Empfänger gemacht worden, und es ist bei der Verwendung des Kohärers eine einigermaßen praktisch mögliche Übertragungszeit nicht zu erreichen; erst durch die Anwendung des Saitengalvanometers ist es mir, im Verein mit Herrn *Dr. Glatzel*, möglich geworden, die Transmissionszeiten für drahtlose Telautographie genügend abzukürzen.

Nur kurz will ich bei Gelegenheit der photographischen Empfänger für Telautographie die Versuche des Franzosen *Berjonneau* im Jahre 1907 erwähnen, der im Empfänger rein mechanisch mit Hilfe einer Telephonmembran, die durch die Linienströme in Schwingungen versetzt wird, eine Öffnung, durch welche dem Lichte der Weg in den Empfangskasten allein ermöglicht wird, schließt oder öffnet, je nachdem ein Strom vom Geber ankommt oder nicht; infolge der mechanischen Funktion des Empfängers konnte diese Methode nicht zu genügend kurzen Transmissionszeiten führen.

Schließlich will ich auch noch kurz eine frühere Methode erwähnen, welche ich bei meinen ersten Versuchen der Phototelegraphie und Telautographie verwendet habe.

Ich benutzte bei diesen meinen ersten Versuchen, in den Jahren 1902 bis 1905, im Empfänger als Lichtquelle eine evakuierte Röhre, welche durch hochgespannte Ströme zum Leuchten gebracht wird und durch eine winzige Öffnung — der übrige Teil ist mit Stanniol und schwarzem Papier umwickelt — ihr Licht auf den Empfangsfilm sendet. Es war die Einrichtung getroffen, daß die Röhre jedesmal aufleuchtete, wenn ein Strom vom Geber ankam, während sie dunkel blieb, wenn kein Stromstoß ananlangte; in der Phototelegraphie die Einrichtung, daß die Röhre, je nach der Intensität der Linienströme, mehr oder weniger aufleuchtete. Diese erste Methode hatte auch ganz leidliche Resultate ergeben, da sie aber besondere mechanische Funkenrelais im Empfänger notwendig macht, konnte sie nicht zu so raschen Übertragungen führen wie die Verwendung der photographischen Empfangsmethode mit Hilfe des Saitengalvanometers.

III. Die Fernschreiber.

Während die Kopiertelegraphen, Zeile für Zeile, in eng aneinander liegenden Linien, das Original zu reproduzieren suchen, folgt der Fernschreiber der Bewegung eines schreibenden Stiftes in der Senderstation und sucht eine mit dieser identische Bewegung auf der Empfangsstation zu erzeugen. Die Bewegung der Spitze eines Schreibstiftes auf einem Bogen

Papier ist eine ebene Bewegung, welche man sich nach dem Prinzip des Parallelogramms der Kräfte aus 2 Komponenten zusammengesetzt denken kann, und zum Zwecke der Wiederherstellung der Bewegung im Empfänger wird es also nötig sein, die beiden Komponenten als Quantitäten einzeln zum Empfänger zu drahten und dort wieder zu der resultierenden Bewegung zusammenzusetzen.

Die telegraphische Übersendung der Komponenten wird natürlich am einfachsten dadurch geschehen, daß man elektrische Ströme von bestimmten Intensitäten zum Empfänger wandern läßt, welche den Komponenten entsprechen, oder Stromschwingungen, deren Frequenz, den Komponenten entsprechend, automatisch gewählt wird. Man hat daher zwei Hauptgruppen von Fernschreibern zu unterscheiden, quantitative Komponentensender, welche in jedem Momente, im allgemeinen durch zwei getrennte Leitungen, vom Geber zum Empfänger zwei Stromintensitäten senden, die den Komponenten der Bewegung des Schreibstiftes im Geber entsprechen, und die pulsierenden Komponentensender, bei denen rasch aufeinander folgende Stromstöße und Unterbrechungen erzeugt werden, wobei die Frequenz der Pulsationen in jeder der beiden Fernleitungen der Größe der zu übertragenden Komponente entspricht. Am Empfangsort kann die Aufzeichnung rein mechanisch vor sich gehen, indem ein Schreibstift, der dieselbe Bewegung ausführt, wie der Schreibstift im Geber, als Füllfeder oder dgl. schreibt, oder die Registrierung kann photographisch erfolgen. Weitere Modifikationen können sich auf die Art der Komponentenzerlegung im Geber sowie auf die Zusammensetzung der Bewegungen im Empfänger beziehen, ferner auf Einrichtungen, den Empfangsstift gleichzeitig mit dem Sendestift vom Papier abzuheben, auf Vorwärtsbewegung des Papiers und andere Einzelheiten.

Die ersten Gedanken der Möglichkeit solcher Fernschreiber sind im Jahre 1855 von dem Engländer *Jones* und 1857 von dem Franzosen *Lacoine* ausgesprochen worden, aber erst Ende der siebziger Jahre gelingt dem Engländer *Cowper* die erste praktische Ausführung eines solchen Fernschreibers, und zwar in der Gestalt eines quantitativen Komponentensenders. Der Schreibgriffel zieht an zwei zueinander nahe senkrechten Drähten, welche Kontakte auf zwei Rheostaten bewegen. Die beiden Rheostaten werden in die beiden Fernleitungen eingeschaltet, so daß, je nachdem die Drähte die Kontakte nach der einen oder anderen Richtung hin bewegen, durch die Kontakte mehr oder weniger Widerstand als ein bestimmter mittlerer Widerstand in die Fernleitungen eingeschaltet wird. Im Empfänger werden zwei weiche Eisenanker durch zwei Elektromagnete mehr oder weniger, je nach der Intensität der Linienströme, gedreht, die um die Spulen der beiden Elektromagnete herumgeführt werden. Die beiden Eisenanker ziehen — Federkräften entgegen — wieder an Drähten, und der Empfangsgriffel, welcher dieselbe Bewegung erhalten soll wie der Sendegriffel, sitzt an der Vereinigungsstelle der beiden, nahe zueinander senkrechten Drähte.

Auf einem ähnlichen Prinzip beruhte der von *Jordery* auf der elektrischen Ausstellung in Paris 1881 gezeigte Fernschreiber und der *Robertson*-

sche Apparat, welcher in den achtziger Jahren in Amerika von der Writing Telegraph Co. in den praktischen Betrieb gebracht wurde; er unterscheidet sich von dem *Cowper*schen im wesentlichen dadurch, daß die Widerstandsunterschiede, welche im Geber durch die Bewegungen des Schreibstiftes hervorgebracht werden, nicht direkt durch Verschiebungen eines Kontaktes auf einem Rheostaten entstehen, sondern durch die Einschaltung von Kohlescheiben als Widerständen, auf welche je nach der Bewegung des Schreibstiftes ein größerer oder kleinerer Druck ausgeübt wird.

Im Jahre 1888 wurden die ersten Erfindungen *Elisha Grays* bekannt, dem vor allem mit seinen Nachfolgern *Tiffany* und *Ritchie* die praktische Ausarbeitung der Fernschreiber zu danken ist, so daß man mit Recht diese Art der Fernschreiber als Telautographen *Gray*scher Art bezeichnet hat. *Gray* selbst hat sich vor allem mit der Ausführung pulsierender Komponentensender beschäftigt, wenn er auch gelegentlich einen quantitativen Komponentensender konstruiert hat; seine Nachfolger *Tiffany* und *Ritchie* sind später vollständig zu den quantitativen Komponentensendern übergegangen. Bei *Gray* zieht der Schreibstift im Geber an zwei Schnüren, die um je eine Trommel gewickelt sind. Bei der Drehung der Trommel, welche eine mit radialen Nuten versehene Metallscheibe mitdreht, macht eine auf der Metallscheibe schleifende Kontaktbürste Stromschlüsse bzw. Unterbrechungen, deren Anzahl dem Drehungswinkel der Trommel proportional ist. Je nachdem die Trommel sich nach der einen oder anderen Richtung dreht, werden positive oder negative Stromstöße zum Empfänger gesandt, und zwar ist die Umsteuerungsvorrichtung, welche den Charakter der Stromstöße verändert, je nach der Richtung der Komponentenverschiebung, ein wichtiges Merkmal aller pulsierenden Komponentengeber, während die quantitativen Komponentengeber diese Umsteuerungsvorrichtung entbehren können. Zu größerer Vereinfachung der Apparate, die im praktischen Betriebe aber natürlich eine große Schwierigkeit vorstellt, hat *Gray* für die Umsteuerung im allgemeinen besondere Leitungen benutzt, so daß im ganzen vier Leitungen für die *Gray*schen Apparate nötig waren, später wurden aber auch Methoden ausgearbeitet, bei denen man mit zwei Leitungen auskommen konnte. Im Empfänger sind bei den ersten *Gray*schen Apparaten für jede der beiden Komponenten zwei Elektromagnete vorgesehen, von denen der eine oder der andere erregt wird, je nachdem positive oder negative Stromstöße vom Geber ankommen; wenn der eine Magnet erregt wird, zieht er mit Hilfe eines Ankers eine Zahnstange um einen Zahn nach der einen Seite, bei Erregung des anderen Elektromagneten nach der anderen Seite; an der Vereinigung der beiden, den beiden Komponenten entsprechenden Zahnstangen sitzt der empfangende Schreibstift. Bei diesen ersten Apparaten brauchte *Gray* zwei besondere Umsteuerungsleitungen nicht, aber die Übersendung von Stromstößen derselben Polarität in rascher Aufeinanderfolge brachten ihm so große Schwierigkeiten, daß er bald zur Übersendung von Stromstößen wechselnden Zeichens überging, ohne Rücksicht auf die Richtung der Komponentenänderungen. Bei dieser neuen Einrichtung konnte er die

Umsteuerung im Empfänger nur durch Veränderung des Mechanismus im Empfänger herstellen, indem er eben vermittelst einer besonderen Umsteuerungsleitung jedesmal, wenn die Komponentenrichtung wechselte, auch die Richtung der Bewegung der betreffenden Zahnstange bzw. des betreffenden Drahtes im Empfänger änderte. Die absolute Größe der Bewegungskomponente wurde nach wie vor durch die Frequenz der Strompulsationen gegeben, und die Bewegung wurde im Empfänger durch eine kleine Kraftmaschine mittelst eines échappements hergestellt, das sich um so viele Zähne drehte, wie es der Frequenz der Pulsationen entsprach.

Die Nachfolger *Grays, Tiffany* und *Ritchie,* sind, wie bereits erwähnt, wieder zu quantitativen Komponentensendern übergegangen, und zwar ist zurzeit ein von *Ritchie* „telewriter" genannter Apparat in England und in den Vereinigten Staaten bei einigen großen Firmen in praktischem Betriebe. *Ritchie* läßt den Schreibstift im Geber an zwei Gelenkstangen ziehen, die bezugsweise 2 Hebel mit Schleifbürsten drehen; die Bürsten schleifen auf bogenartig angeordneten Rheostaten, in ähnlicher Weise, wie dies schon von *Cowper* und *Jordery* vorgeschlagen wurde; je nach der Drehung der Hebel wird mehr oder weniger Widerstand in die beiden Fernleitungen eingeschaltet; der Empfangsschreibstift sitzt wieder an der Verbindungsstelle zweier Gelenkstangen, die ihrerseits durch 2 Hebel gedreht werden, in einer der Gebervorrichtung ähnlichen Anordnung. Diese Hebel werden von Ankerspulen mitgenommen, um welche die Linienströme herumgeleitet werden, und die in festen Elektromagneten drehbar sind.

Der *Cerebotani*sche Fac-Simile-Telegraph ist im wesentlichen mit den *Gray*schen pulsierenden Komponentensendern übereinstimmend, wenn er auch in manchen sinnreichen Details abweicht; ein besonderes Merkmal der *Cerebotani*schen Anordnung ist die Zerlegung der Schreibbewegungen nach rechtwinkeligen Koordinaten, während in den *Gray*schen Apparaten sogenannte bipolare Zerlegungen verwandt werden, bei denen die Lage eines Punktes in der Ebene durch seine Entfernung von 2 festen Punkten bestimmt wird.

Von besonderem Interesse ist ein Apparat, welcher im Empfänger mit photographischer Registrierung arbeitet; dieser Apparat ist (1901 bis 1905) von der Gesellschaft „Kopiertelegraph" in Dresden ausgearbeitet worden und wird neuerdings als Grzannagraph bezeichnet. Hier wird im Empfänger ein Lichtstrahl nacheinander von zwei Spiegeln reflektiert, welche um zwei zueinander senkrechte Achsen drehbar sind, und diese Spiegel werden durch die elektromagnetischen Wirkungen der beiden Linienströme, deren Intensitäten den Komponenten der Schreibbewegung entsprechen, mehr oder weniger gedreht; man kann auf diese Weise erreichen, daß der reflektierte Lichtstrahl dieselben Bewegungen ausführt wie der Schreibstift im Geber; die Schrift wird photographisch auf einem sensiblen Papier registriert und es ist eine automatische Einrichtung zur sofortigen Entwicklung getroffen, so daß man fast instantan das Resultat sichtbar erhält.

Schlußbemerkungen über die Aussichten des elektrischen Fernsehens.

Mit der Entdeckung der Lichtempfindlichkeit des Selens sind sofort Pläne entstanden, den Gedanken des elektrischen Fernsehens in ähnlicher Weise mit Hilfe der elektrischen Telegraphie zu verwirklichen, wie dies für die Übertragung der Stimme durch das Telephon möglich geworden ist. Es ist ja im Prinzip die folgende Anordnung möglich, die schon vielfach vorgeschlagen worden ist, jedesmal sehr bald aber infolge der ungeheuren Kosten der Verwirklichung verlassen und nach kurzer Zeit wieder einmal als eine neue, epochemachende Entdeckung dem Laienpublikum aufgetischt wurde. Man kann sich das Bild einer Person, einer Landschaft, ein beliebiges Bild, wie wir gewöhnt sind, es in natura zu photographieren, in einer Camera obscura auf einen großen Schirm abgebildet denken, der aus einer sehr großen Zahl von Selenzellen besteht, sagen wir etwa 100 Reihen à 100 Selenzellen. Durch jede Zelle wird ein Strom einer konstanten Batterie zu einem Schirm an einem entfernten Empfangsorte geleitet, wo wieder 100 Reihen mit je 100 kleinen Lichtquellen angeordnet sind; wenn die Selenzellen im Geber mehr oder weniger belichtet werden, können wir mittelst der Stromänderungen, welche zum Empfänger durch die einzelnen Leitungen gelangen, durch geeignete Einrichtungen erreichen, daß die betreffenden kleinen Lichtquellen mehr oder weniger Licht aussenden, und man kann so das Bild am Empfangsorte reproduzieren; wenn die Zeichen rasch genug aufgenommen und reproduziert werden, so daß Bewegung ähnlich wie in den Kinomatographen wahrgenommen werden kann, wird man es mit einer wirklichen Übertragung bewegter Gegenstände, mit einem wirklichen Fernsehen zu tun haben, vorausgesetzt, daß eben die Zahl der Zellen groß genug ist, den Eindruck eines einigermaßen naturgetreuen Bildes hervorzurufen.

Die ungeheuren Schwierigkeiten des Problems bestehen einmal darin, daß es praktisch nicht möglich ist, etwa mit 10.000 Leitungen zu arbeiten: man muß nach Mitteln suchen, die Anzahl der Leitungen zu verringern, und das ist in der Weise möglich, daß man entweder die Zeichen für die verschiedenen Elemente aufeinander folgen läßt, oder indem man für die verschiedenen Zellen Ströme verschiedenen Charakters, z. B. Wechselströme mit verschiedenen Schwingungsdauern, entsendet. Wie immer man dies auch zurzeit projektieren möge, bei dem augenblicklichen Stande der Dinge werden immer Hunderte von Leitungen erforderlich sein, und der Betrieb solcher Apparate würde — ganz abgesehen von den großen Kosten der Herstellung — derartige Ausgaben erfordern, daß der Betrieb nur dank einer Kaprice eines Milliardärs aufrecht erhalten werden könnte. Eine weitere sehr große Schwierigkeit ist die, daß die durch die verschiedenen Belichtungen der Selenzellen hervorgerufenen Stromänderungen immer nur sehr klein sind, so daß zur Verstärkung der Linienströme im Geber für jede Zelle immer noch ein besonderes — am besten optisches — Relais

eingeschaltet werden müßte, eine weitere sehr kostspielige Komplikation etwaiger Fernsehapparate.

Wenn man über geeignete Linienströme im Empfänger verfügt, macht die Herstellung von variablen Lichtquellen im Empfänger, deren Intensitäten den Belichtungen der Zellen im Geber entsprechen, keine besonderen Schwierigkeiten; ich habe hier im besonderen das Licht im Auge, welches von erregten, evakuierten Röhren oder von elektrischen Funken ausgesandt wird; es ist nicht schwer, mit Hilfe der Linienströme derartige Lichtquellen quantitativ abzustufen, so daß hier eine besondere Schwierigkeit nicht zu finden ist; die wesentliche Schwierigkeit, an der wohl noch manche Versuche scheitern werden, ist die Verringerung der Zahl der Leitungen und die Verstärkung der Linienströme durch geeignete Relais im Geber.

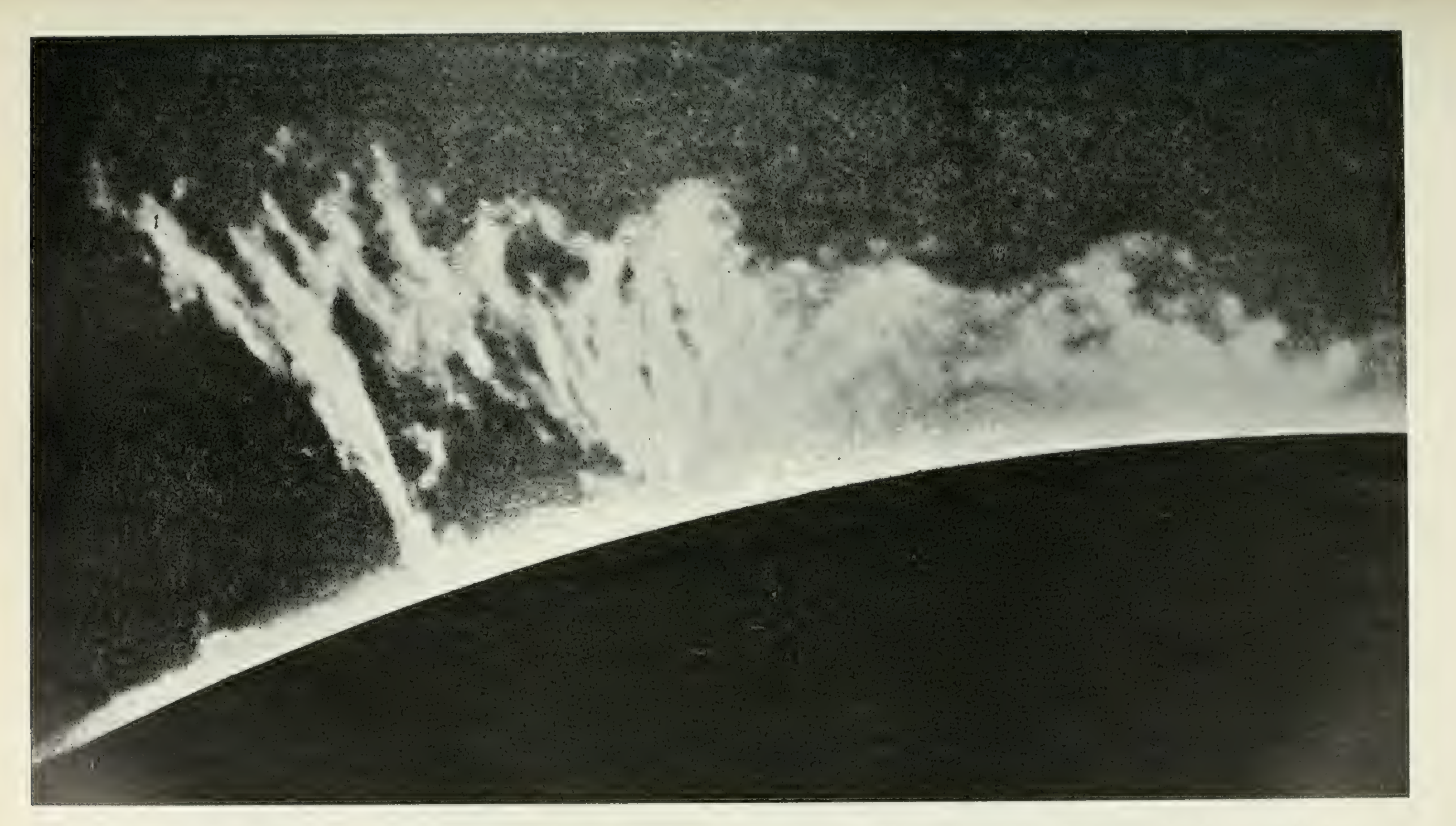
Von diesem Gesichtspunkte aus sind meiner Meinung nach alle bisherigen „Fernseher“ zu beurteilen.

Über neuere Methoden der Sonnenforschung.

Von Dr. **P. Guthnick**, Berlin.

Die Sonnenforschung hat in den letzten beiden Jahrzehnten dank der Weiterentwicklung der spektralanalytischen Methoden, vor allem durch *Hale* und *Deslandres*, welche man als Pioniere der Erschließung des neuen Forschungsgebietes durch die Schaffung des mächtigen Hilfsmittels der Spektroheliographie ansehen darf, ungeahnte Fortschritte gemacht, so daß die Sonne in gewisser Hinsicht jetzt wohl als der am besten bekannte Himmelskörper in unserem Sonnensystem gelten kann: ja, wir sind sogar auf dem besten Wege, die Sonnenatmosphäre in absehbarer Zeit genauer zu kennen, als unsere eigene Erdatmosphäre, die wir ja nicht als Ganzes auf einmal übersehen, sondern stets nur in ganz kleinen Abschnitten untersuchen können. Der große Umfang des neuen Forschungsgebietes und die Neuartigkeit der angewandten Methoden macht es selbst dem Astronomen und Physiker, der nicht gerade Spezialist auf diesem Gebiete ist und nicht die nötige Muße hat, sich eingehender mit ihm zu beschäftigen, einigermaßen schwierig, einen Überblick über die erreichten Resultate zu gewinnen; es soll deshalb versucht werden, diese neuen Methoden sowohl als die erstaunlichen Ergebnisse, welche ihre Anwendung schon jetzt gezeitigt hat, auch dem Fernerstehenden zu erklären und die Hoffnungen, welche man für die Zukunft auf diesem Gebiete zu hegen berechtigt ist, kurz anzudeuten. Die jetzt schon fast erdrückende Fülle der zu betrachtenden Materie macht leider eine starke Beschränkung notwendig: es ist daher im folgenden hauptsächlich nur auf die Arbeiten von *Hale* und seinen Mitarbeitern auf dem Kenwood-Observatorium zu Chicago, der Yerkes-Sternwarte und der Sonnenwarte auf dem Mount Wilson in Kalifornien, ferner auf die Untersuchungen von *Deslandres* in Paris und Meudon zurückgegangen worden. Eine Beschränkung wird auch dadurch unvermeidlich, daß die Forschungsergebnisse einiger Observatorien der Öffentlichkeit bisher noch nicht hinreichend zugänglich gemacht sind. Von den Observatorien, auf denen umfangreichere spektroheliographische Studien getrieben werden bzw. getrieben worden sind, wären außer den genannten anzuführen: Potsdam, South Kensington, Kodaikanal, Catania u. a., vor allem aber *Eversheds* Privatobservatorium (Kenley Observatory), auf dem vom Besitzer fast gleichzeitig mit *Hale* spektroheliographische Studien begonnen wurden.

Fig. 23.



Aufnahme einer 140000 *km* hohen Protuberanz der Sonne mit dem fünffüßigen Spektroheliographen des Snow-Teleskops. 21. August 1909.

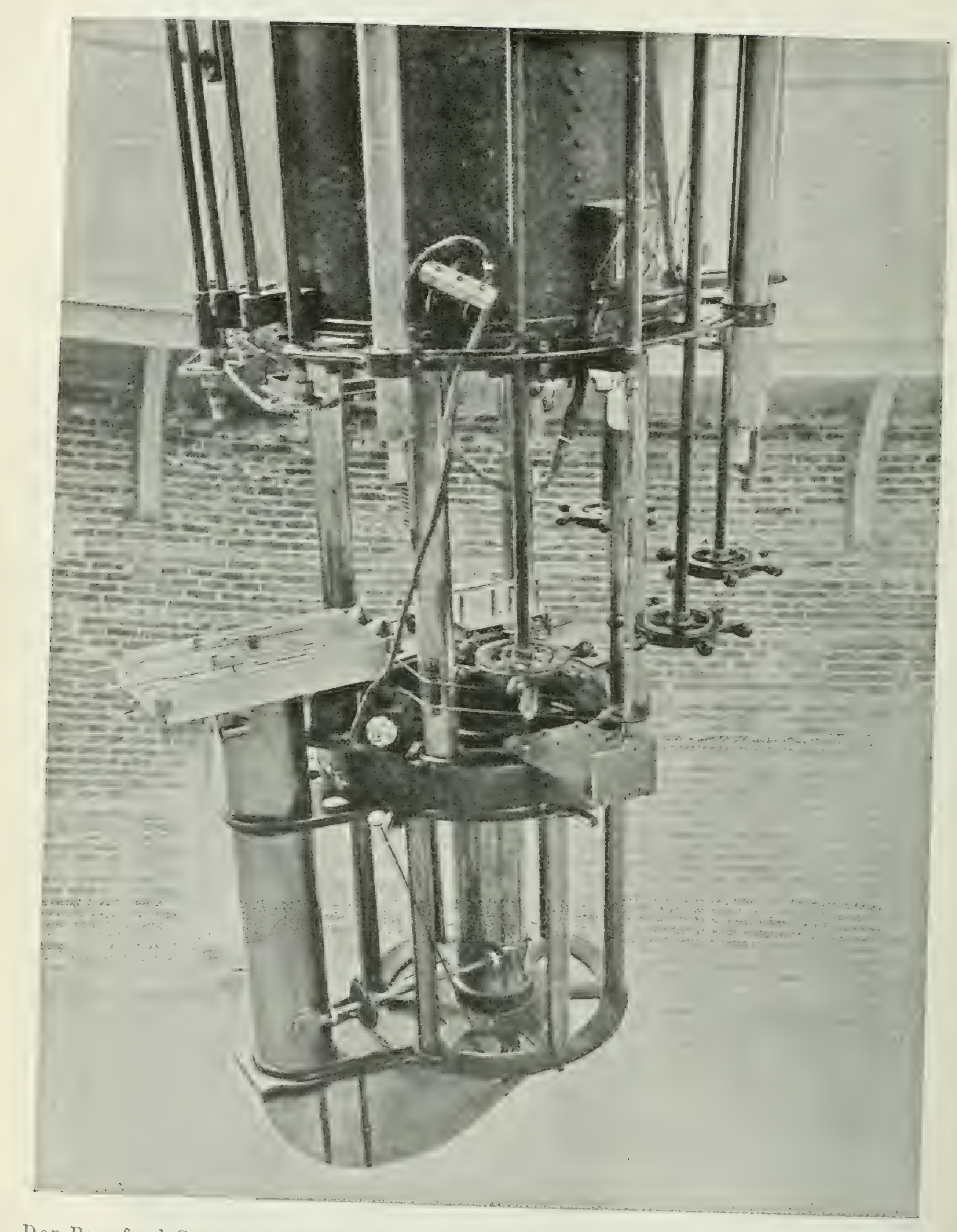
Die Sonnenscheibe selbst ist abgeblendet, daher schwarz. Der helle sie umgebende Saum ist die Chromosphäre. (Nach Annual Report 1909, Mt. Wilson Solar Obs.)

Die neue Epoche in der Sonnenforschung beginnt Anfang der neunziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts mit der Einführung des Prinzips des Spektroheliographen in die spektralanalytische Beobachtung der Sonne. Abgesehen von einigen Vorläufern, *Braun* 1872 und *Lohse* 1880, von denen der erstere seine Konstruktion nicht ausgeführt hat und der letztere seine Bemühungen hauptsächlich wegen der damaligen Unvollkommenheit der photographischen Technik nicht von vollem praktischen Erfolg begleitet sah, verdankt man *Hale, Evershed* und *Deslandres* die ersten, zu brauchbaren Resultaten führenden Konstruktionen des neuen Apparates für die verschiedenen Zwecke, welchen er zu dienen hat. Nebenbei bemerkt stammt die erste Idee seines Prinzips von *Zöllner*, *Lockyer* und *Janssen* (vor 1870).

Der ursprüngliche Zweck des Spektroheliographen war ein beschränkter: er sollte hauptsächlich der photographischen Registrierung und Verfolgung der Protuberanzen dienen, jener meist äußerst veränderlichen eruptiven Erscheinungen, die man vor der Anwendung des Spektroskops in der Sonnenbeobachtung nur während der kurzen Zeiten der totalen Sonnenfinsternisse über den Rand des die Sonne bedeckenden Mondes hinausragen sah, und bei deren Beobachtung man demgemäß auf diese so kurzen Momente beschränkt war. Die Protuberanzen sind nämlich im Verhältnis zur Helligkeit der Sonnenscheibe selbst so lichtschwach, daß sie bei direkter Beobachtung vollständig überblendet werden. Das Jahr 1868 brachte zunächst als sehr wichtigen Fortschritt die Erkenntnis, daß man vermittelst des Spektroskops die Protuberanzen auch außerhalb einer totalen Sonnenfinsternis jederzeit in ihrer ganzen Form beobachten kann, wenn man den weit geöffneten Spalt eines Spektroskops mit hinreichend starker Dispersion auf die Stelle des Sonnenrandes richtet, wo eine Protuberanz sich befindet und in dem homogenen Licht einer der hellen Protuberanzenlinien (z. B. der Wasserstofflinie $H\alpha$) beobachtet. Es erscheinen dann die Umrisse der Protuberanz, soweit sie Strahlen von der Gattung der eingestellten Fraunhoferschen Linie ausstrahlt, in dem Lichte derselben vollständig abgebildet (wenigstens soweit die Spaltöffnung des Spektroskops es zuläßt) und man kann dann diese Gebilde ebenso verfolgen wie etwa einen direkt im Fernrohr sichtbaren Sonnenfleck. Der Vorgang ist leicht zu verstehen. Das von der Sonnenscheibe selbst und von dem erleuchteten Himmelsgrund in der Umgebung der Sonne herrührende intensive Licht wird durch die Dispersion in ein langes Spektrum stark geschwächt, während das nahezu monochromatische Licht der hellen Protuberanzlinie, da es keine Dispersion erfährt, abgesehen von Reflexionen und Absorptionen durch die optischen Teile des Apparates, unvermindert ins Auge gelangt, so daß die Helligkeit der Protuberanz relativ zur Helligkeit der Sonnenscheibe eine starke Vermehrung erfährt.

Bald aber zeigte sich die Unzulänglichkeit auch dieser Methode: Nämlich einmal ist das Absuchen des Sonnenrandes nach Protuberanzen mit einem Spektroskop ein ziemlich zeitraubendes und umständliches

Fig. 24.



Der Rumford-Spektroheliograph am 40zölligen Refraktor der Yerkes Sternwarte.

(Nach Publ. Yerkes Obs. III, 1.)

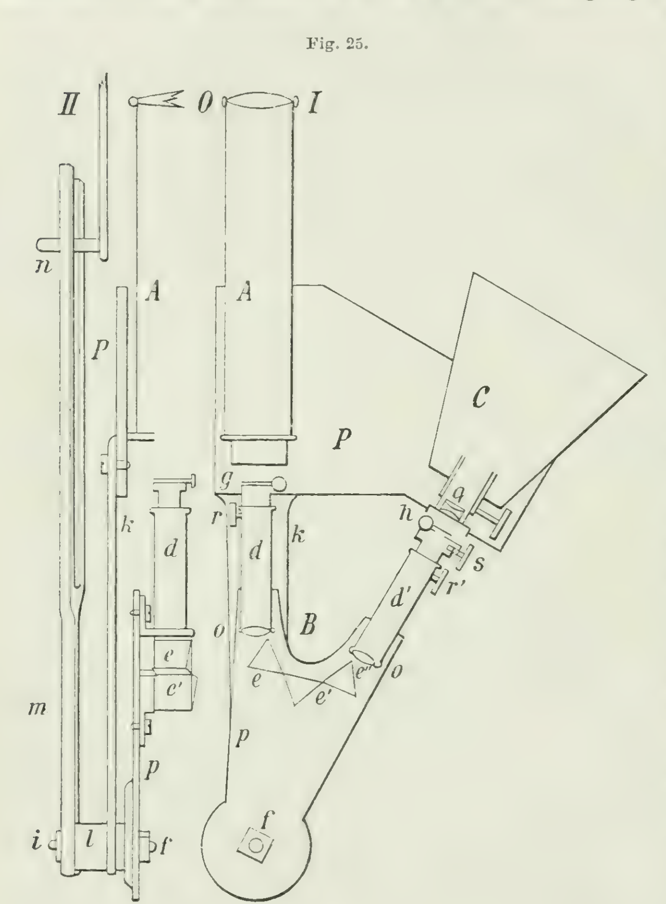
Geschäft, ferner sind die Veränderungen, welche diese Gebilde schon innerhalb weniger Minuten erleiden, häufig so gewaltige, daß eine graphische Registrierung derselben ganz unmöglich ist; vollends sind auf dem gewöhnlichen spektroskopischen Wege feinere Untersuchungen, wie über die Veränderungen der Radialgeschwindigkeiten durch Beobachtung der Linienverschiebungen, mit einiger Genauigkeit kaum auszuführen. Man suchte daher schon frühzeitig die Photographie zu Hilfe zu nehmen und in der Tat gelang es bereits 1874 *Young*, eine Protuberanz vermittelst der Methode des weitgeöffneten Spaltes zu photographieren. Doch war dieser erste Erfolg noch kein wesentlicher Fortschritt gegenüber der visuellen Beobachtung.

Auf anderem Wege versuchten *Braun* und *Lohse* das Ziel zu erreichen, indem sie die Nachteile, welche mit dem Gebrauch eines weitgeöffneten Spektroskopspaltes verbunden sind, zu vermeiden bestrebt waren. Sie schlugen die Benutzung eines feines Spaltes, wie bei gewöhnlichen spektroskopischen Beobachtungen und die Ausblendung der hellen Protuberanzlinie durch einen zweiten feinen Spalt vor, so daß nur diese auf der photographischen Platte zur Wirkung kommen konnte. Gibt man dann dem ersten Spalt, der im allgemeinen länger sein muß als der Durchmesser des in der Brennebene des Fernrohres entworfenen Sonnenbildes (ebenso wie die Länge des zweiten Spaltes durch die Größe des Sonnenbildes bedingt wird), eine langsame, kontinuierliche Bewegung gegen das vom Fernrohr entworfene Sonnenbild oder umgekehrt dem Sonnenbild eine solche Bewegung gegenüber dem Spalt, ferner der auffangenden photographischen Platte eine Bewegung, in bezug auf die Protuberanzlinie, welche jener proportional sein muß, so kann man offenbar nach und nach die gerade vorhandenen Protuberanzen in ihren ganzen Umrissen, soweit sie Strahlen von der Gattung der benutzten Spektrallinie aussenden, auf die Platte bannen, da man durch die beschriebenen Bewegungen eine große Zahl von aneinander gereihten Durchschnitten der Protuberanzen erhält. Die Belichtungsdauer ist natürlich gleich der Summe der zu jeder einzelnen Belichtung notwendigen Zeit und die Zahl der Einzelbelichtungen hängt von der Breite des zweiten Spaltes und dem scheinbaren Durchmesser des Sonnenbildes ab. Ist die Bewegung, wie angenommen, eine kontinuierliche, so entstehen natürlich nicht getrennt nebeneinander stehende Durchschnitte durch die beobachtete Protuberanz, sondern ein ununterbrochenes, zusammenhängendes Bild derselben.

Braun hat außerdem noch eine völlig verschiedene Methode, das vom Fernrohr entworfene Sonnenbild zu monochromatisieren, vorgeschlagen. Diese Konstruktion, die ebenso wie die beschriebene keine praktische Anwendung erfahren hat, beruht auf der Verwendung zweier total reflektierender Prismen, von denen das eine alle Strahlen vom roten Ende des Spektrums bis zur benutzten Linie entfernt, während das zweite den Rest des Spektrums vom violetten Ende bis zu der Linie beseitigt, so daß nur die betreffende Fraunhofersche Linie, in deren Licht die Aufnahmen erfolgen sollen, nebst ihrer nächsten Umgebung übrig bleibt.

Die zuerst beschriebene Konstruktion ist schon im wesentlichen dieselbe wie die der heutigen Spektroheliographen. Ein Unterschied besteht nur in der Art der Bewegung, welche bei diesen ersten Versuchen eine rotatorische war, während später teils rotatorische und geradlinige Bewegungen miteinander kombiniert, teils geradlinige allein verwendet werden. Auch der von *Hale* zuerst gebaute Spektroheliograph des Kenwood-Observatoriums beruht, abgesehen von der Art der Bewegung, auf demselben Prinzip wie der *Braun*sche Apparat. Übrigens kannte *Hale* damals diese älteren Versuche noch nicht.

Fig. 25.



Brauns Konstruktion des Spektroheliographen.

(Aus Astr. Nachr. Bd. 80.)

Ungefähr zur gleichen Zeit wie *Hale* schlug *Deslandres* einen Apparat mit einer geradlinigen und einer rotatorischen Bewegung vor, der gewisse Vorteile vor der vorbesprochenen Konstruktion besitzt. Er erkannte weiter die Möglichkeit der Registrierung auch der Radialgeschwindigkeiten einer Protuberanz und ihrer einzelnen Teile mit Hilfe des neuen Apparates, zu welchem Zweck der zweite Spalt so weit geöffnet wird, daß die helle Protuberanzlinie nicht nur, wenn dieselbe an ihren normalen, der Radialgeschwindigkeit Null entsprechenden Stelle im Spektrum sich befindet, durch die Spaltöffnung hindurchtreten kann, sondern auch dann, wenn sie infolge der Radialgeschwindigkeit von ihrer Stelle verschoben ist, und daß außerdem ein kleines Stück des benachbarten kontinuierlichen Sonnenspektrums mit abgebildet wird. Die Bewegungen des Apparates sollten nicht

kontinuierlich vor sich gehen, sondern aus kleinen gleichen, sehr schnellen Verschiebungen mit dazwischen liegenden Stillständen bestehenden, so daß lauter schmale Streifen, die den kleinen ausgewählten Teil des Spektrums enthielten, nebeneinander abgebildet werden, welche zusammen die rohen Umrisse der Protuberanz geben, aber gleichzeitig auch ihre Radialgeschwindigkeit registrieren. Beide Apparate sind, mit vielfachen Abänderungen, in Gebrauch genommen worden und haben sehr schöne Erfolge gezeitigt.

Während man anfangs neben der Heliumlinie D_3 die rote Wasserstofflinie, die bei weitem die schärfsten Bilder liefert, zur Photographie der Protuberanzen benutzte und dabei naturgemäß, auch bei Anwendung der anfangs der neunziger Jahre noch wenig vollkommenen rotempfindlichen Platten, nur eine geringe photographische Empfindlichkeit zu erreichen war, erkannten sowohl *Hale* als *Deslandres* sehr bald die großen Vorzüge, welche die beiden im Violetten liegenden Linien H und K des Calciumdampfes für die Photographie der Protuberanzen darbieten.

Weiter ergab gleich die erste Anwendung der neuen Methode einen kaum erhofften Ausblick auf das weite Gebiet, das mit ihr erschlossen war, indem sich zeigte, daß auf diese Weise nicht nur die Protuberanzen am Rande der Sonne studiert werden konnten, sondern daß auch die ganze übrige Sonnenscheibe in wenigen Minuten auf das Vorhandensein desjenigen Elementes geprüft werden konnte, das die bei den Aufnahmen benutzte Spektrallinie erzeugt. Jedoch möge zunächst, ehe zur Betrachtung der Resultate auf diesem neuen Arbeitsfelde geschritten werde, eine eingehende Beschreibung einiger Spektroheliographen und ihrer Anwendung folgen.

Beschreibung verschiedener Spektroheliographen.

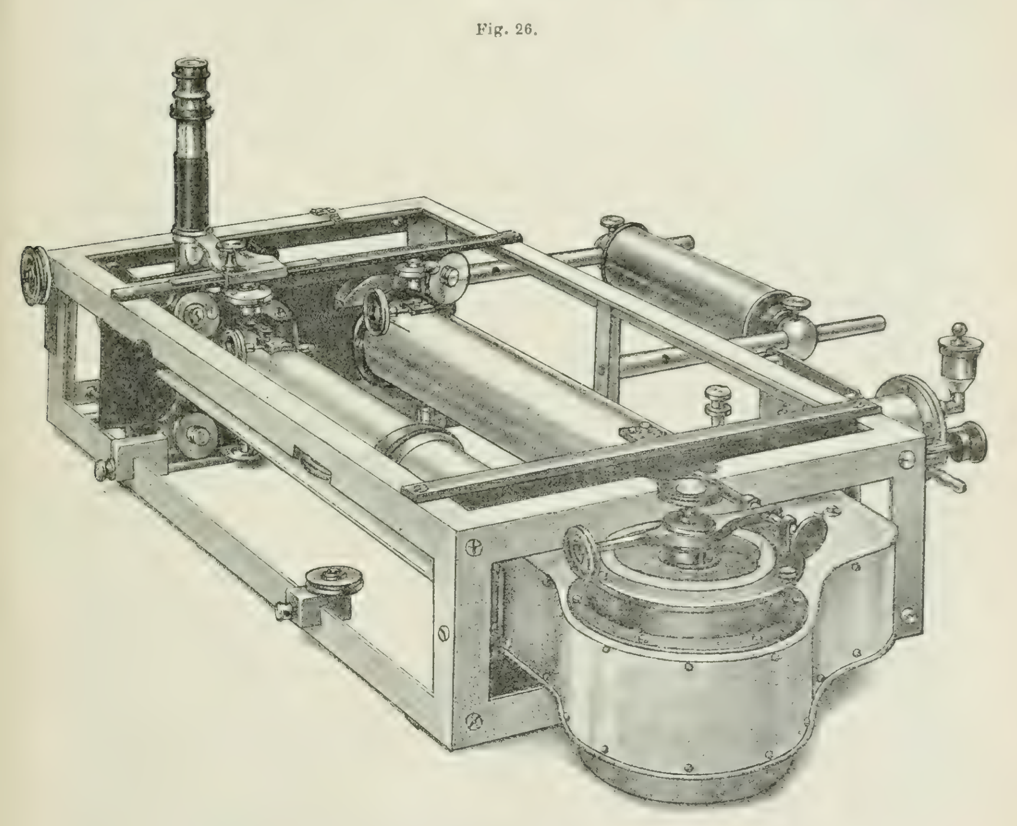
Wir halten uns im wesentlichen an die klare Beschreibung des Apparates, die *Braun* selbst von ihm in den Astr. Nachrichten gibt. In der Figur 25 (I) ist *A* das parallaktisch montierte und durch Uhrwerk der Sonne nachgeführte Fernrohr, welches ein Bild der Sonnenscheibe auf die Spaltplatte *g* entwirft, *B* der Spektralapparat, *C* die photographische Kamera, *d* der erste, *d'* der zweite Kollimator. Im Brennpunkt des Objektives *o* des ersten Kollimators befindet sich der Spalt *g*, in dem des Objektives *o'* des zweiten Kollimators der Spalt *h*. Die von *g* ausgehenden Strahlen werden durch *o* parallel gemacht, durchlaufen den Prismensatz *e*, *e'*, *e''* und werden durch *o'* im Fokus des Kollimators *d'* zu einem objektiven Spektrum vereinigt. Der zweite Spalt *h* schneidet nun eine der Protuberanzlinien aus diesem Spektrum aus, während das ganze übrige Spektrum durch die Spaltplatte aufgefangen wird. Das durch den Spalt hindurchgehende Licht der Protuberanzlinie wird von der photographischen Platte im Hintergrund der Kamera *b* aufgefangen. Das Fernrohr *A* und die Kamera *C* sind unter sich vermittelst der Platte *P* fest verbunden. Dieselbe steht parallel zur Brechungsebene der Prismen und zur Platte *p*, auf welcher die Prismen befestigt sind. An der Platte *P* ist

ein Arm *k* befestigt (Fig. 25 [II], Aufriß des Apparates), welcher an seinem Ende die Büchse *l* trägt, in der die Achse *i* drehbar ist. Diese Achse liegt in dem Durchschnittspunkt der beiden verlängerten Kollimatorachsen, ist in dem Punkte *f* an der Platte *p* befestigt und trägt den ganzen Spektralapparat mit Prismen und Kollimatoren. Durch diese Einrichtung ist der Spektralapparat *B* in der Weise drehbar, daß die beiden Spalte *g* und *h* in den Brennebenen der Apparate *A* und *C* gleichzeitig sich bewegen. Wird nun das Fernrohr auf die Sonne eingestellt und derselben vermittelst des Uhrwerkes beständig nachgeführt, und wird dann weiter dem Spektralapparat *B* eine solche Bewegung erteilt, daß der Spalt *g* langsam durch das Sonnenbild hindurch wandert, so wird offenbar auf der Platte in *C* ein monochromatisches vollständiges Bild der ganzen Sonnenscheibe nach und nach entworfen. Da die Protuberanzlinie im Spektrum der Sonnenscheibe im allgemeinen als dunkle Linie auftritt und nur an denjenigen Stellen derselben hell erscheint, wo gerade eine Protuberanz sich befindet, oder, allgemein gesprochen, wo das betreffende, die Linie erzeugende Element unter solchen Bedingungen auftritt, daß die ihm angehörende Spektrallinie hell relativ zum normalen Zustande ist, so wird also auf der Platte in *C* ein Bild der Sonnenscheibe entworfen werden, das im allgemeinen verhältnismäßig ziemlich schwach leuchtend ist und nur an den angedeuteten Stellen vermehrte Helligkeit besitzt. Natürlich sind umgekehrt auch Stellen mit verstärkter Absorption oder relativ spärlicher Anwesenheit des betreffenden Elementes, also mit verminderter Helligkeit zu erwarten. Es werden daher so nicht nur die Protuberanzen am Rande der Sonnenscheibe, sondern auch alle diejenigen Stellen auf der Scheibe selbst hervortreten, wo das betreffende Element an Stelle der normalen dunkeln Absorptionslinie eine helle oder verstärkte dunkle Linie zu erzeugen imstande ist. Auf gewisse Schwierigkeiten und Nachteile, welche die beschriebene Anordnung in sich birgt, soll hier nicht weiter eingegangen werden. In *Hales* ältestem Vorschlag zur Photographierung einer Protuberanz, den er später bei der Konstruktion des „Rumford-Spektroheliographen" wieder aufnahm, sollte statt des Spektralapparates die Sonnenscheibe selbst durch geringe Veränderung des Uhrwerkganges über den festen Spalt des Spektroskopes langsam hinweggeführt werden. Selbstverständlich muß dann auch der Platte durch ein Uhrwerk eine entsprechende Bewegung zuerteilt werden. *Hale* hebt dabei den Vorteil der Anwendung der Linien *C* (Hα) oder D_3 (Helium) hervor, welche bei weitem die schärfsten Linien im gewöhnlichen Protuberanzspektrum sind und daher die schärfste Abbildung gewähren. Eine zweite Methode, welche *Hale* anführt, nähert sich dem *Braun*schen Vorschlag, indem dabei das Sonnenbild und die Platte fest bleiben, während der erste Spalt radial über die Protuberanz hinweggeführt, der zweite Spalt direkt über der Platte bewegt werden sollte. Ein Vorteil der zweiten Methode gegenüber der ersten besteht nach seiner Ansicht in der Möglichkeit des Gebrauches eines radial zum Sonnenrand gestellten Spaltes an jedem Punkt des Sonnenrandes, wohingegen eine Bewegung des

Sonnenrandes rechtwinkelig zum radial gestellten Spalt nur an zwei Punkten des Sonnenrandes erzielt werden kann.

Bei dem rotierenden Spektralapparat von *Lohse*, der denselben Zweck wie die beschriebenen Konstruktionen verfolgt, stand der Spalt radial zum Sonnenrande; die Sonnenscheibe selbst wurde bis fast an den Rand abgeblendet. Von dem durch einen geradsichtigen Prismensatz erzeugten Spektrum der Sonne wurde durch einen zweiten Spalt die Wasserstofflinie H_γ allein

Fig. 26.



Der Potsdamer Spektroheliograph, Gesamtansicht.
(Aus Astrophys. Journal, XXI.)

durchgelassen. Der ganze Apparat rotierte um die optische Achse des Fernrohres, wodurch nach und nach alle Teile des Sonnenrandes zur Abbildung kamen.

Bei allen diesen Konstruktionen ist der weitaus schwierigste Teil der mechanischen Ausführung die absolut erforderliche ganz gleichmäßige Bewegung des Spektralapparates bzw. der photographischen Platte. Eine befriedigende Lösung dieser Aufgabe ist erst *Hale* in seinem zuerst auf dem Kenwood-Observatorium zu Chicago konstruierten Spektroheliographen

gelungen, mit dem dann auch die ersten wirklich brauchbaren Aufnahmen von Protuberanzen erzielt wurden. Die aus der Krümmung der Spektrallinien (die für jede Wellenlänge eine andere ist) entspringende Schwierigkeit wird durch Anwendung eines Beugungsgitters an Stelle des Prismensatzes zum größten Teil vermieden. Von verschiedener Seite sind zu ihrer Beseitigung bei Prismenspektroskopen Vorschläge gemacht worden (*Wadsworth, Wright* u. a.). Diese Krümmung spielt eine große Rolle, da bei den neueren Spektroheliographen der Spalt das ganze, oft viele Zentimeter große Sonnenbild einschließen, daher notwendigerweise sehr lang sein muß, woraus wiederum eine ebensolche Länge der Spektrallinien sich ergibt. Darüber später mehr. *Hales* erster Spektroheliograph war mit einem vierzölligen *Rowland*schen Gitter (14438 Linien auf 1 Zoll engl.) versehen, von dem das Spektrum 4. Ordnung benutzt wurde. Die Objektive hatten 3 Zoll Durchmesser bei 42½ Zoll Brennweite. Statt des Spektralapparates wurde das Sonnenbild durch Verlangsamung des Ganges des Fernrohruhrwerkes in Bewegung gesetzt. Die photographische Platte war durch einen sehr nahe hinter dem zweiten Spalt angebrachten Zylinder ersetzt, auf dem ein photographischer Film aufgewickelt war. Die durch ein hängendes Gewicht bewirkte Bewegung des Zylinders wurde durch eine Wasseruhr, die mit Glycerin gefüllt war, reguliert.

Wie schon bemerkt, erkannte man sehr bald die großen Vorteile, welche die beiden violetten Calciumlinien H und K des Sonnenspektrums, die in den Protuberanzen stets hell erscheinen, für die Photographie dieser Gebilde vor den anderen Linien gewähren. Der Vorteil ist in der eigentümlichen Beschaffenheit dieser Linien begründet; dieselben gehören nämlich einerseits zu den breitesten und dunkelsten Absorptionslinien des ganzen Sonnenspektrums und sind andrerseits in der Mitte stets umgekehrt, d. h. es tritt dort eine feine, helle, in Wirklichkeit wiederum doppelte, durch eine noch schmälere dunkle Linie geteilte Linie auf, die der Emissionslinie des Calciumdampfes im Funkenspektrum entspricht. Während nun bei den anderen, schmalen Protuberanzlinien der Spalt stets sehr eng sein muß, damit die Helligkeit des in der Atmosphäre diffus zerstreuten Sonnenlichtes und der Sonnenscheibe selbst nicht zu groß wird und die Protuberanz überblendet, kann bei Benutzung der umgekehrten Calciumlinien der Spalt sehr weit geöffnet werden, ohne daß eine merkliche Zunahme der Helligkeit des Hintergrundes stattfindet, da die Umgebung dieser Linien im Sonnenspektrum bzw. im Spektrum der Atmosphäre in relativ weiter Erstreckung sehr dunkel ist. Hierdurch ist aber offenbar eine starke Verkürzung der gesamten Dauer der Belichtung ermöglicht. Ein weiterer Vorteil der Benutzung der Calciumlinien liegt darin, daß eine gewisse Klasse von Protuberanzen im Lichte der Wasserstofflinien überhaupt nicht sichtbar sind, dagegen in dem der Calciumlinien sehr deutlich zum Vorschein kommt.

Verschiedene andere Konstruktionen (*Evershed, Newall, Ranyard* etc.) mögen hier übergangen werden. Von diesen unterscheiden sich die durch

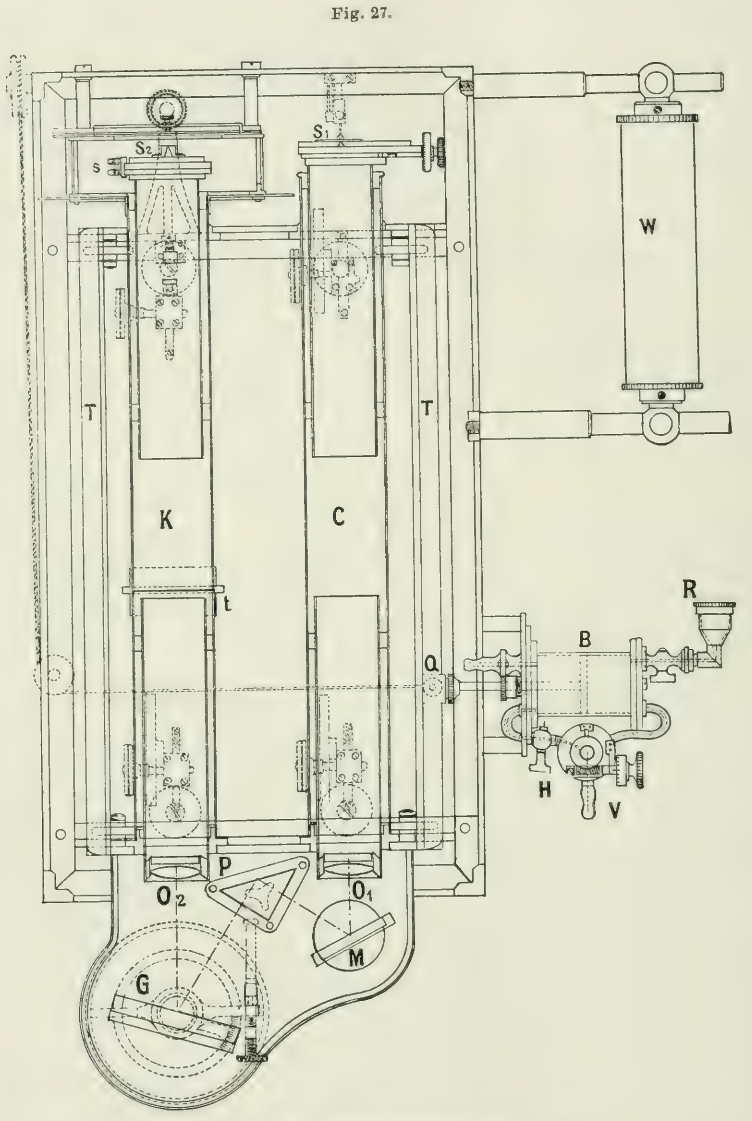
Ranyard und *Newall* vorgeschlagenen hauptsächlich dadurch von den beschriebenen, daß die schwer zu erreichende gleichmäßige Bewegung des ganzen Spektralapparates relativ zu dem unbewegten Sonnenbild und der festen photographischen Platte, welche Anordnung theoretisch der *Hale*schen vorzuziehen ist, durch eine pendelartige Aufhängung des Apparates ersetzt wird, der dann in Schwingung gebracht werden kann. *Newall* bringt außerdem zum ersten Male die *Littrow*sche Konstruktion des Spektralapparates (mit Autokollimation) zur Anwendung, die neben großen Vorteilen den Nachteil hat, daß infolge des Gebrauches nur eines Objektives das zerstreute Licht innerhalb des Apparates störend wird. Alle Konstruktionen, bei denen der Spektralapparat in Bewegung gesetzt wird, haben den gemeinsamen Nachteil, daß sehr große Apparate wegen ihres großen Gewichtes nicht gut an äquatorial montierten Refraktoren benutzt werden können, ohne sehr umständliche Ausbalancierungsvorrichtungen. Dagegen werden sie mit großem Vorteil an horizontal oder vertikal gelegten festen Refraktoren (in Verbindung mit einem Heliostaten) verwendet.

Wir geben nun nach *Kempf* eine Beschreibung des seit Jahren in Gebrauch befindlichen Potsdamer Spektroheliographen (gebaut von Toepfer & Sohn in Potsdam), der im wesentlichen von der Form ist, wie sie *Hale* 1894 auf dem Ätna benutzte und deren wesentlichste Verbesserung darin besteht, daß die Achsen von Kollimator und Kamera einander parallel sind, wodurch bei gleicher Brennweite die beiden Bewegungen einander gleich und entgegengesetzt werden, und daß der ganze Spektralapparat längs des festen Fokalbildes der Sonne und der festen photographischen Platte bewegt wird.

Die Anordnung des Potsdamer Apparates ist aus der schematischen Zeichnung (Fig. 27) ersichtlich. Es sind K und C bzw. die einander parallelen Kamera- und Kollimatorfernrohre, O_2 und O_1 ihre Objektive (die eventuell für die K-Linie achromatisiert sein können), in deren Brennebenen die beiden Spalte S_2 und S_1 sich befinden. Das Kollimatorrohr C liegt, wenn der Apparat am Fernrohr befestigt ist, in der Verlängerung der optischen Achse desselben, so daß das Brennpunktsbild der Sonne auf den Spalt S_1 fällt. Das von diesem ausgehende Strahlenbündel wird durch O_1 parallel gemacht, fällt auf einen Spiegel M, von da auf das totalreflektierende Prisma P, dann weiter auf das Beugungsgitter G, von dem es durch O_2 nach der Spaltplatte S_2 reflektiert wird. Der Winkel PGO_2 ist bei dem Potsdamer Apparat gleich 30°. Hinter dem Spalt S_2 befindet sich die photographische Platte. Die beiden Fernrohre C und K sind mit ihren Objektiv- und Spaltenden auf beweglichen Trägern befestigt, die durch die beiden T-Eisen T, T starr miteinander verbunden sind. Das Gitter G befindet sich in einer Aluminiumbüchse zusammen mit dem Spiegel und dem Prisma. Die beiden Fernrohre sind ebenfalls aus Aluminium angefertigt. Das Kamerarohr ist bei t abnehmbar und durch ein viel weiteres konisches Stück zu ersetzen, damit auch größere Teile des Spektrums aufgenommen werden können. Die Spaltbacken von S_2 bewegen sich symmetrisch, so daß

die Spaltmitte unverrückt bleibt. Beide Spaltöffnungen, S_1 sowohl wie S_2, werden durch Mikrometerschrauben reguliert, ferner kann die ganze Spalt-

Fig. 27.



Der Potsdamer Spektroheliograph, Grundriß.

(Aus Astrophys. Journ., XXI.)

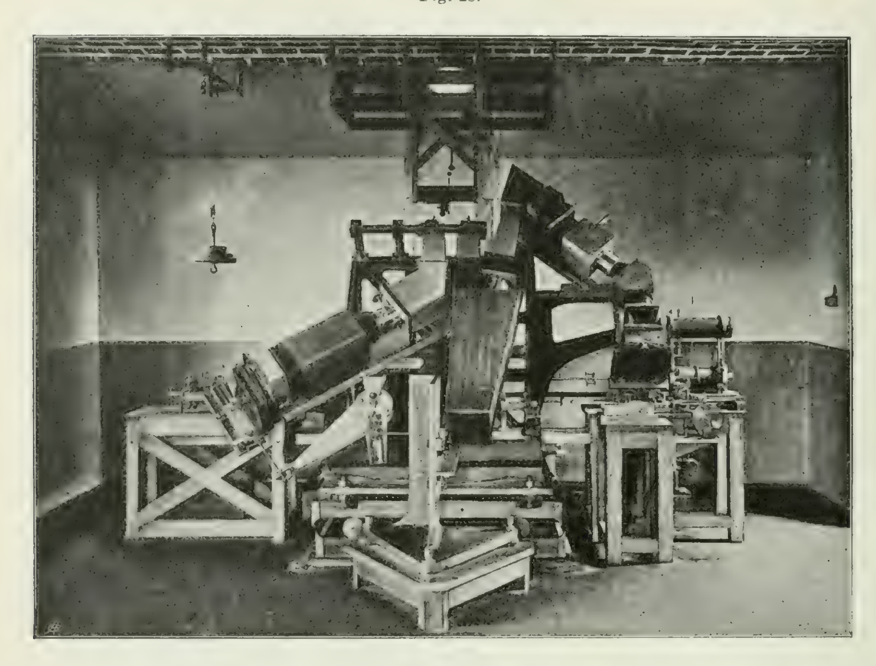
platte S_2 senkrecht zur Achse von K bewegt werden, um jede gewünschte Spektrallinie auf den Spalt zu bringen. An s werden Schlüssel angesetzt, mit welchen die Spaltregulierung und die Bewegung der Spaltplatte von

außen vorgenommen wird. Die Ablesung der Verschiebung sowie die Beobachtung des Spektrums durch den zweiten Spalt ist mit Hilfe eines mit Okularskala versehenen Mikroskops und eines totalreflektierenden Prismas ermöglicht. Die Bewegung des ganzen Apparates geschieht in folgender Weise: Vier rechtwinklige Schienen sind an dem kastenartigen Eisenrahmen angebracht, der den ganzen Apparat umschließt. Auf diesen Schienen laufen 16 Rollen, die zu aufeinander senkrecht stehenden Paaren verbunden und an den Metallträgern für die Objektive und Spalte befestigt sind. Die Bewegung (rechtwinklig zur Achse der Fernrohre und in der Ebene der Zeichnung) geschieht durch ein Gewicht, das vermittelst eines Doppelschnurlaufes an dem Kreuzstück *Q* angreift. Diese Doppelschnur geht über zwei Rollen zu einem kleinen Flaschenzug, von dem eine einzelne Schnur über einen Flaschenzug läuft, der an der Deklinationsachse des Äquatorials befestigt ist; an dieser Schnur hängt das Gewicht. Die Bewegung wird reguliert durch eine kleine Wasseruhr *B*, deren Kolben ebenfalls an *Q* befestigt ist. *H* ist ein gewöhnlicher, *V* ein mikrometrischer Hahn, welcher den Ausfluß innerhalb weiter Grenzen zu variieren gestattet. Das Laufgewicht *W* dient zur Ausbalancierung. Der ganze Apparat ist außerdem um die optische Achse des Äquatorials drehbar; gewöhnlich justiert man ihn so, daß seine Bewegung parallel zur täglichen Bewegung verläuft. Die Richtung der Bewegung des Apparates ist auf den Photographien an der Richtung der dunkeln Linien zu erkennen, welche von kleinen Staubpartikeln auf dem Spalt S_1 gezogen werden, außerdem ist aber noch ein dünner Metallfaden quer über diesen Spalt gezogen, welcher auf dem Sonnenbild als eine scharfe, leicht meßbare Linie erscheint, deren Richtung nach vorigem bei richtig justiertem Apparat mit der Richtung der täglichen Bewegung zusammenfällt, jedenfalls aber leicht bestimmt werden kann. Das Gitter des Potsdamer Apparates enthält 14000 Linien auf einen Zoll, ist 2×3 Zoll groß, und das Spektrum vierter Ordnung wird benutzt. Der ganze Spektroheliograph ist an einem Refraktor von 3·2 *m* Brennweite angebracht, der demnach ein Sonnenbild von 30 *mm* Durchmesser liefert. Die Länge der beiden Spalte und die Durchmesser der Objektive O_1 und O_2 sind 45 *mm*, die Brennweite von Kollimator und Kamera 600 *mm*, würde aber besser kleiner sein. Der Zylinder des Regulators hat die Größe 5×8 *cm* und gestattet eine Gesamtbewegung des Apparates um etwa 6 *cm*. Der den Apparat umschließende Rahmen mißt $68 \times 36 \times 13^1/_2$ *cm*.

Sehr bald hat man Spektroheliographen von bedeutend größeren Dimensionen gebaut; die hier gegebenen spektroheliographischen Aufnahmen vom Yerkes-Observatorium sind z. B. mit dem von *Hale* und *Ellermann* konstruierten Rumford-Spektroheliographen in Verbindung mit dem 40zölligen Refraktor erhalten worden. Dieses Instrument ist zu schwer, als daß bei ihm die günstigste Anordnung, den ganzen Apparat gegen Sonnenbild und Platte zu bewegen, beibehalten werden konnte. Es wurde daher wieder zu der Bewegung des Sonnenbildes und der Platte zurückgegriffen. Die Dimensionen des mit zwei Prismen versehenen Spektroheliographen sind folgende:

Brennweite des Refraktors 19·5 *m*, Durchmesser des Sonnenbildes 18 *cm*, Länge der beiden Spalte 20 *cm*, Durchmesser der Objektive in Kamera und Kollimator 16 *cm* (aus finanziellen Gründen zu klein, müßten etwa 25 *cm* sein). Die beiden Spalte sind nach den Vorschlägen von *Wadsworth* und *Wright* gekrümmt, um die Wirkung der Krümmung der Spektrallinien (Distorsion des Sonnenbildes) unschädlich zu machen. Gleichzeitig muß dann die Richtung der Bewegung der Platte und des Sonnenbildes zusammen-

Fig. 28.



Deslandres' „spectrographes enregistreurs".

Die beiden Apparate sind auf einer geneigten, auf zwei Reihen von Schienen laufenden Platte montiert. Der linke Spektroheliograph ist mit zwei Spalten und einem Prisma, der rechte mit drei Spalten, einem Rowlandschen Gitter und einem Prisma ausgestattet. Ganz zur Linken erblickt man die Einrichtung für die diskontinuierliche Bewegung zur Beobachtung der Radialgeschwindigkeiten, ganz rechts die Einrichtung für die kontinuierliche Bewegung zu gewöhnlichen spektroheliographischen Aufnahmen. Oben an der Decke des Raumes ist ein Loch, durch welches die vom Siderostaten aufgefangenen Sonnenstrahlen eintreten. (Aus Bull. astr., XXII.)

fallen und die Fokallänge an Kollimator und Kamera gleich sein. Zur Erreichung sehr großer Dispersion kann das Prismensystem noch durch ein Beugungsgitter ergänzt werden. Mittelst dieser Vorrichtung gelang auch die Isolierung dunkler Linien, und Aufnahmen der Sonne in dem Licht derselben konnten erzielt werden. Weitere Einzelheiten können hier übergangen werden.

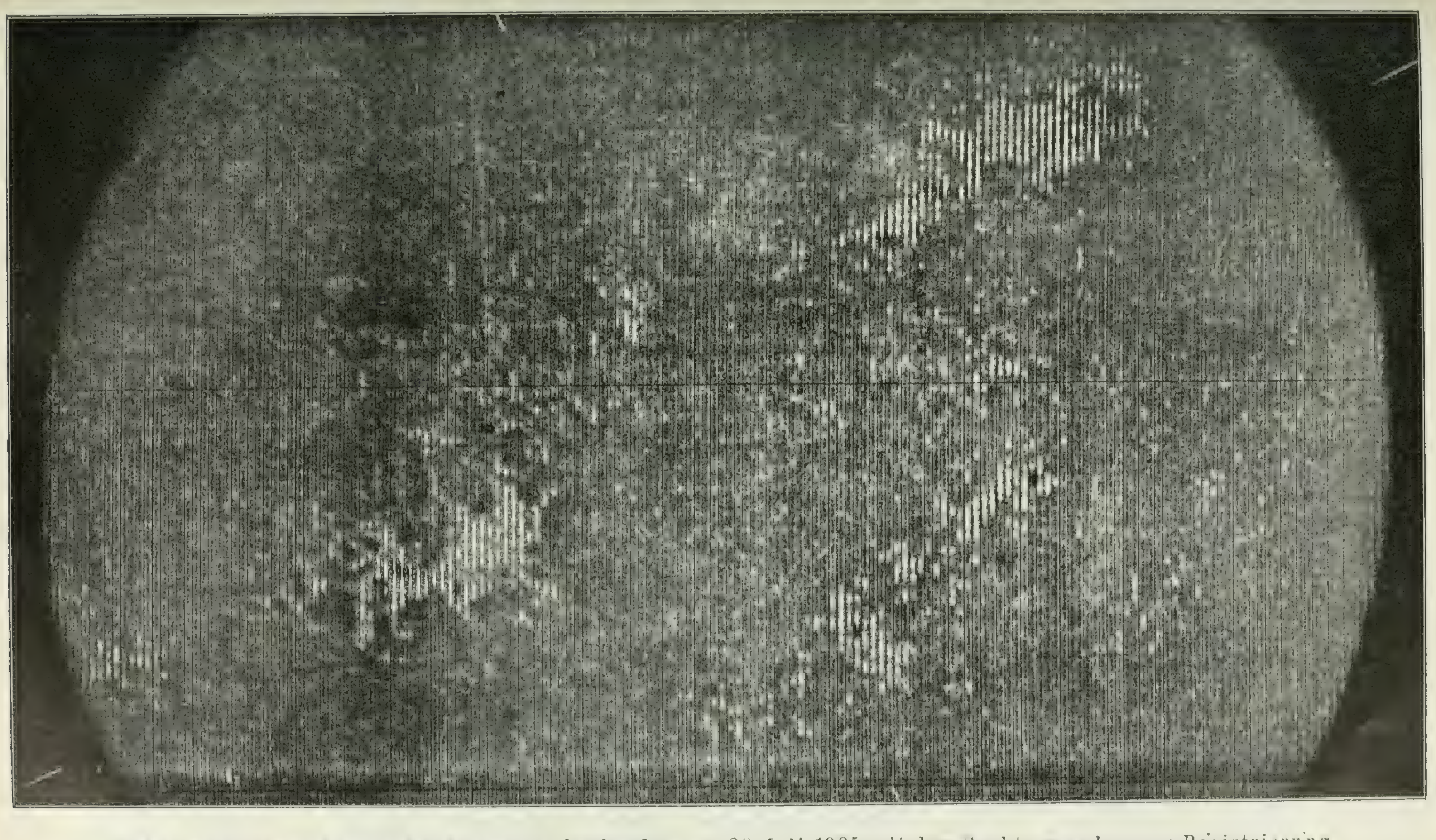
Deslandres' Spektroheliographen (Fig. 28), die sich in einigen Punkten von den bisher beschriebenen unterscheiden, müssen ebenfalls einer kurzen

Betrachtung unterzogen werden. Sie dienen teils denselben Aufgaben wie der *Hale*sche Spektroheliograph, also der Abbildung der Sonne im monochromatischen Licht einer hellen (oder auch dunkeln) Linie des Sonnenspektrums, mit anderen Worten der Wiedergabe der Verteilung desjenigen Elementes in der Sonnenatmosphäre, in dessen Linie die Aufnahmen erfolgen; teils registrieren sie die Radialgeschwindigkeiten der aufgenommenen Dämpfe (durch die Verschiebungen der Fraunhoferschen Linien gemäß dem Dopplerschen Prinzip).

Deslandres bewegt den ganzen Spektralapparat und gleichzeitig die photographische Platte, wendet also zwei geradlinige Bewegungen an. Die Einrichtung ist im übrigen prinzipiell die gleiche wie bei den vorher beschriebenen Konstruktionen. Eine langsame und kontinuierliche Bewegung des Spektrographen ergibt die Form des Dampfes, in dessen Linie photographiert wird. Wird der zweite Spalt weiter geöffnet, so wirkt auf die Platte außer der Spektrallinie auch noch ein kleiner Teil des benachbarten kontinuierlichen Spektrums. Es erscheint also auf der Platte ein schmaler Ausschnitt aus dem Sonnenspektrum, welches in der Mitte die Linie enthält. Wird dann die Bewegung des Apparates so eingerichtet, daß sie in schnellen, gleichen Verschiebungen mit dazwischenliegenden gleichlangen Stillständen besteht, so erhält man auf der Platte eine große Zahl von aufeinanderfolgenden gleichbreiten Schnitten durch die Sonnenscheibe, an welchen das Verhalten der hellen Linie im Zusammenhang mit den Radialgeschwindigkeiten oder auch dem Druck, unter dem das Gas steht usw., an jedem Punkte der Sonnenoberfläche studiert werden kann.

Deslandres bedient sich statt des Äquatorials mit Vorteil eines Polar-Siderostaten von *Foucault* mit einem ebenen Spiegel von 30 *cm* und dementsprechend eines unbeweglich und parallel zur Erdachse gelagerten Fernrohres, dessen Objektivöffnung 20 *cm* bei 3·20 *m* Brennweite beträgt. Der Spektroheliograph zur Registrierung der Formen hat nur schwache Dispersion (erzeugt durch ein Flintglasprisma von 60°), die *Deslandres* im Gegensatz zu *Hale* für diesen Zweck im allgemeinen für vorteilhafter hält, wenigstens solange Aufnahmen in der hellen K-Linie in Betracht kommen. Die Linien H und K haben damit einen Abstand von 3 *mm*. Für die Photographie der Radialgeschwindigkeiten ist dagegen ein Spektroheliograph mit starker Dispersion (erzeugt durch ein *Rowland*sches Gitter von 560 Strichen auf 1 *mm*) und ein sehr weiter zweiter Spalt in Gebrauch. Beide Spektroheliographen sind so montiert, daß von demselben Siderostaten und Objektiv das Sonnenbild benutzt werden kann. In der Abbildung (Fig. 28) ist links der Apparat mit schwacher Dispersion, rechts der Apparat mit starker Dispersion. Beide Apparate können sowohl kontinuierlich als diskontinuierlich bewegt werden. Der erstere gibt in Verbindung mit der kontinuierlichen Bewegung die Aufnahmen der Formen der ganzen Chromosphäre (z. B. wie in Fig. 34), d. h. derjenigen Schicht der Sonnenatmosphäre, welche unmittelbar über der Photosphäre gelegen ist, in dem

Fig. 29.

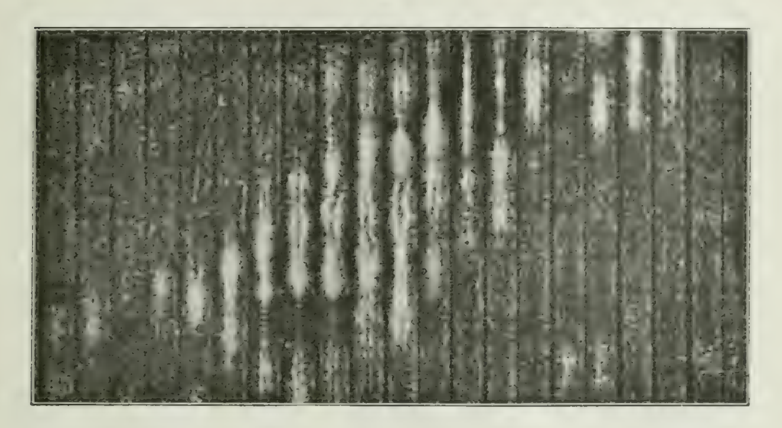


Photographische Aufnahme der Sonne von *Deslandres* am 20. Juli 1905 mit dem Spektrographen zur Registrierung der Radialgeschwindigkeiten. Spektrum 4. Ordnung, zweimalige Vergrößerung.

Das Sonnenbild ist aus lauter schmalen Streifen, welche vom Sonnenspektrum nur die Calciumlinie K und ihre nächste Umgebung enthalten, zusammengesetzt und zeigt durch die wechselnde Form der Teile K_1, K_2, K_3 der Calciumlinie das Verhalten der drei entsprechenden Schichten des Calciumdampfes in jedem Punkte der Sonnenscheibe. In den hellen Flecken sieht man deutlich die zentrale dunkle Linie K_3 in der Mitte der hellen K_2. Die Verzerrungen und Verschiebungen der Linien K_3 und K_2 verraten starke Radialgeschwindigkeiten, die Verbreiterungen und Verengerungen derselben Linien Schwankungen in der Dichte der Calciumschichten. (Aus Bull. astr., XXIV.)

hellen Teil der K-Linie, und die Registrierung der Geschwindigkeiten der Chromosphäre am Rande der Sonne und der Protuberanzen mit Hilfe der diskontinuierlichen Bewegung (z. B. wie in Fig. 29), und zwar ebenfalls in der Linie K. Der stark dispergierende Apparat gibt mit der diskontinuierlichen Bewegung die Registrierung der Geschwindigkeiten und die Details der Linienumkehrungen, mit der kontinuierlichen Bewegung die Formen der Dämpfe, deren Linien dunkel sind und die wegen ihrer Schmalheit eine starke Dispersion notwendig machen. Derselbe Apparat kann in Verbindung mit einer zweiten langen Kamera und ohne zweiten Spalt auch zur Registrierung größerer Teile des Spektrums mittelst aufeinanderfolgender Schnitte durch interessante Gegenden der Sonnenscheibe benutzt werden. Da Kollimator und Kamera verschiedene Brennweiten

Fig. 30.



Vergrößerung eines kleinen Teiles einer analogen Aufnahme wie die in Figur 29 gegebene, ebenfalls vom 20. Juli 1905.

Diese Abbildung zeigt deutlicher das Verhalten der Linie *K* in der Umgebung eines Sonnenflecks. (Nach *Deslandres*, Bull. astr., XXIV.)

haben, so muß die Bewegung der Platte relativ zum zweiten Spalt eine andere sein als die des Spektrographen relativ zum Sonnenbild, es muß also auch der Platte eine entsprechende Bewegung erteilt werden. Die Platte kann außerdem in anderer Richtung bewegt werden, was in gewissen Fällen notwendig ist. Von den Spektren des *Rowland*schen Gitters wird das der vierten Ordnung benutzt. Der stark dispergierende Apparat weicht noch insofern von den gewöhnlichen Konstruktionen ab, als bei ihm zur Vermeidung des schädlichen Einflusses diffusen Lichtes innerhalb des Apparates, das gerade bei Benutzung von Gittern besonders störend wirkt, hinter dem zweiten Spalt ein zweiter Kollimator, ein Flintglasprisma von 60° und endlich ein dritter Spalt angebracht sind. Diese Vorrichtung ermöglicht die Aufnahmen der Sonne auch mit den sehr dunkeln Spektrallinien. Auf weitere Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Ebenso

muß von der Erörterung einiger Modifikationen vorstehend beschriebener Apparate, die *Deslandres* für bestimmte Aufgaben vorgenommen hat, abgesehen werden.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über *Hales* neueste Apparate, welche auf dem großartigen neuen Sonnenobservatorium auf dem Mount Wilson in Kalifornien in Gebrauch sind.

Im Jahre 1902 hatte *Langley* die Errichtung eines Sonnenobservatoriums in großer Höhe, zur Elimination des größten Teiles des Einflusses der Erdatmosphäre auf die Untersuchungen, vorgeschlagen. Dieser Vorschlag ist in kurzer Zeit zur Ausführung gelangt. Obwohl eigentlich Beobachtungen

Fig. 31.



Das Tower- und das Snow-Teleskop des Sonnenobservatoriums auf dem Mount Wilson.

(Nach Contrib. Mt. Wilson Solar Obs.)

in etwa 10000—20000 Fuß Höhe erwünscht gewesen wären, wurde doch schließlich in Anbetracht der enormen Schwierigkeiten, welche mit fortlaufenden Beobachtungen in so großen Höhen notwendig verbunden gewesen wären, eine weit geringere Erhebung in einem trockenen Klima vorgezogen und die Wahl fiel auf den in der Sierra Madre in Kalifornien gelegenen Mount Wilson, dessen Erhebung über dem Meeresspiegel 1700 *m* beträgt und auf dem die Beobachtungsbedingungen als sehr günstige befunden wurden. Die Hauptinstrumente, abgesehen von den Spektralapparaten, sind das „Snow“- und das „Tower“-Teleskop (Fig. 31 u. 33). Das „Snow“-Teleskop besteht aus einem Siderostaten mit zwei Planspiegeln von 76 *cm* bzw. 61 *cm* Durch-

messer; zum Fernrohr gehören zwei Konkavspiegel von je 61 *cm* Öffnung und 18·3 *m* bzw. 44·2 *m* Brennweite, welche je nach Bedarf in Gebrauch genommen werden können. Die optische Achse des Teleskops ist nur wenig gegen den Horizont geneigt. An diesem Instrument werden folgende Spektralapparate benutzt: 1. Ein Spektroheliograph (Fig. 32) mit Porträtlinsen von 20 *cm* Öffnung und 152 *cm* Brennweite und vier schweren Flintglasprismen, in Verbindung mit dem 18 *m*-Konkavspiegel. Dieser Apparat dient vorzugsweise zu täglichen Aufnahmen der ganzen Sonnenscheibe in den Calcium-

Fig. 32.



Der fünffüßige Spektroheliograph des Snow-Teleskops auf dem Mount Wilson-Observatorium.

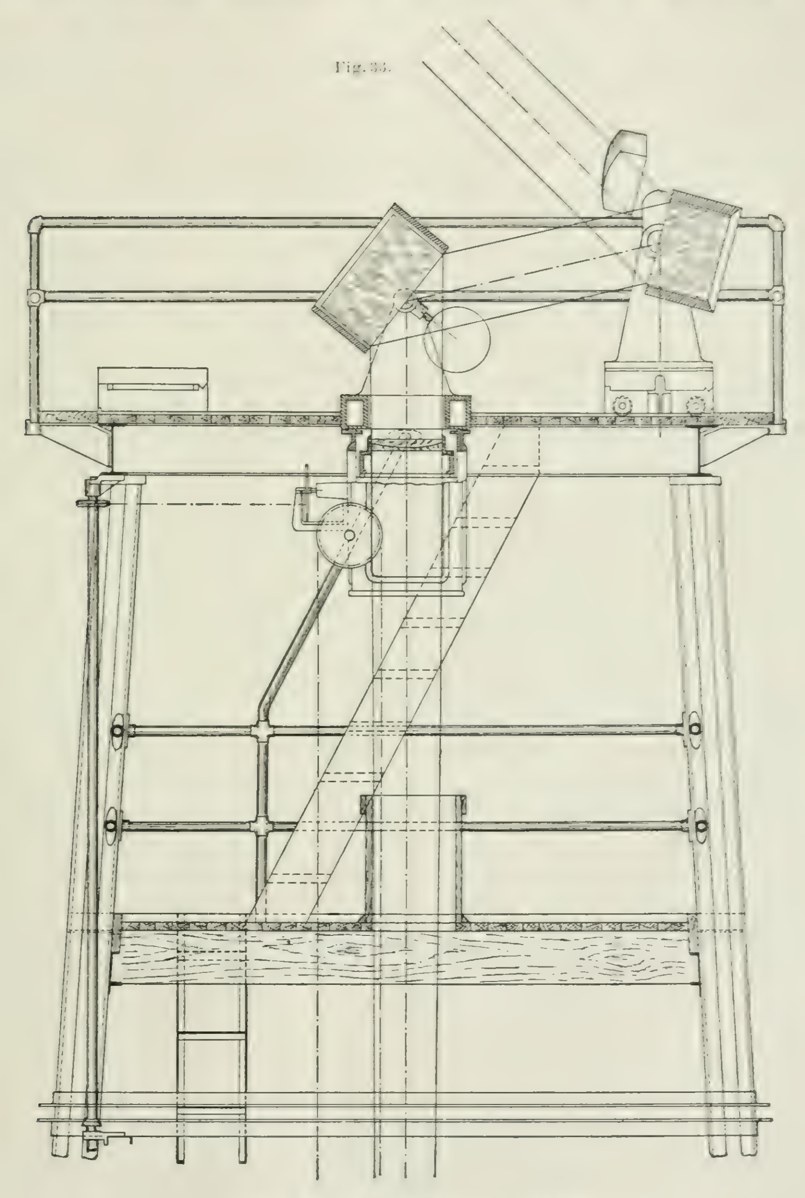
(Nach Contrib. Mt. Wilson Solar Obs.)

und Wasserstofflinien. 2. Ein Spektroheliograph mit Linsen von 12·7 *cm* Öffnung und 9 *m* Brennweite und mit drei leichten Flintglasprismen von 50°. Dieser Apparat wird in Verbindung mit dem 44 *m*-Konkavspiegel gebraucht. Der Hauptzweck desselben ist die Besorgung von Zonenaufnahmen auf der Sonnenscheibe mit den Linien des Eisens und anderer Elemente, deren Linien zu schmal sind für die Dispersion des ersteren Spektroheliographen. Die Prismen können für das Studium der Sonnenflecken-spektra und dergleichen durch ein Plangitter ersetzt werden. 3. Ein Spektro-

graph nach dem *Littrow*schen Autokollimationsprinzip mit einem Objektiv von 5·5 *m* Brennweite und mit einem großen Plangitter; er wird in Verbindung mit dem 18 *m*-Spiegel zum Studium der Sonnenrotation und der Sonnenfleckenspektra verwendet. 4. Ein Spektrograph für die Beobachtung von Sternspektra. 5. Ein Prismenspektrograph mit ultraviolettdurchlässigen Gläsern zum Studium von Sternspektren im ultravioletten Teil des Spektrums. Der unter 1. genannte Spektroheliograph ist nach dem Prinzip des oben beschriebenen Potsdamer Instruments konstruiert, es wird also der ganze Spektralapparat gegen Sonnenbild und Platte bewegt. Die Länge des Spaltes beträgt 21·6 *cm*, der Durchmesser des Sonnenbildes mit der kleineren Brennweite 17 *cm*. Das 636 *kg* betragende Gewicht des beweglichen, auf Stahlkugeln von 2·5 *cm* Durchmesser laufenden Teiles ist dadurch, daß er in Quecksilber schwimmt, fast ganz aufgehoben. Bei Aufnahmen der Chromosphäre und der Protuberanzen wird die Sonnenscheibe durch kreisförmige Metallscheiben abgeblendet. Die Prismen sind aus Jenaer Glas (Nr. O. 102), 21 *cm* hoch und $12^1/_2$ *cm* breit, Brechungswinkel $63^1/_2{}^0$. Als Motor für den Spektroheliographen dient ein Westinghouse-Gleichstrommotor von 1 PH; den Strom liefert eine Akkumulatorenbatterie von 26 Zellen. Schon die Dispersion von zwei Prismen genügt bei diesem Apparat, um gute Aufnahmen in der $H\delta$-Linie und der Linie λ 4045 (Eisen) zu erhalten.

Das Tower-Teleskop, ein vertikal stehendes, ebenfalls mit einem Siderostaten verbundenes Spiegelteleskop, ist bald nach der Errichtung des Snow-Teleskops konstruiert worden, da sich bei dem Gebrauch des letzteren die Notwendigkeit herausstellte, den schädlichen Einfluß der Formänderungen der Spiegel und der lokalen atmosphärischen Störungen durch die intensive Sonnenstrahlung, welche die Beobachtungen in empfindlicher Weise beeinträchtigen, möglichst zu eliminieren. In dieser Beziehung ist der äquatorial montierte, bewegliche Refraktor, dessen Objektiv nicht merklich durch die Sonnenstrahlung beeinflußt wird und bei dem auch wegen der großen Erhebung der Gesichtslinie über dem Erdboden die lokalen atmosphärischen Störungen, die in der Nähe des Erdbodens ganz beträchtliche sind, nicht sehr ins Gewicht fallen, der beschriebenen Anordnung überlegen; andrerseits ist es aber nicht möglich, an einem solchen Instrument so schwere und umfangreiche Apparate anzubringen, wie die oben beschriebenen langbrennweitigen Spektroheliographen. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, faßte *Hale* den Plan, ein dem Snow-Teleskop ähnliches, aber vertikal gestelltes Instrument zu errichten, bei dem alle gegen Temperaturwechsel empfindlichen Teile möglichst geschützt sind, und dessen Gesichtslinie gleichzeitig in möglichst großer Höhe über dem Erdboden sich befindet. So entstand das Tower-Teleskop, bei welchem der Siderostat auf einem turmartigen Gerüst hoch in der Luft schwebt und die optische Achse des Instruments vertikal ist, wodurch der Einfluß der atmosphärischen Störungen stark vermindert wird. Statt des Konkavspiegels wird ein Objektivglas benutzt, das ganz in der Nähe des Siderostaten angebracht ist. Die Fokalebene befindet sich nahe dem Erdboden und die

Spektralapparate unter demselben, was die Justierung und den Gebrauch der schweren Apparate sehr erleichtert und die Erhaltung kon-



Oberes Ende des Tower-Teleskops.
(Nach Contrib. Mt. Wilson Solar Obs.)

stanter Temperatur und damit große Stabilität der Instrumente ermöglicht. Beide Spiegel sind sowohl auf der Vorderseite als auf der Rückseite ver-

silbert und können durch Drehung um 180° bzw. durch einen gewöhnlichen dritten Spiegel auch auf der Rückseite von der Sonne bestrahlt werden, so daß Temperaturdifferenzen in ihnen vermieden oder wenigstens schnell wieder ausgeglichen werden; auch ist die Dicke der Spiegel eine enorme, um den Gestaltsänderungen infolge der Erwärmung noch mehr entgegenzuwirken. Die Form des zweiten Siderostatenspiegels ist elliptisch, damit der Spiegel vollständig von den Sonnenstrahlen ausgefüllt wird, ohne untunliche Vergrößerung des ersten Spiegels. Der Turm ist etwa 20 *m* hoch und aus Stahl gebaut und sollte von vornherein aus zwei voneinander isolierten Gerüsten bestehen, von denen das äußere die Aufgabe haben sollte, das innere Gerüst, welches den Siderostaten trägt, vor den Erschütterungen durch den Wind zu schützen. Diese Anordnung hat sich jedoch in Anbetracht des meist sehr windstillen Wetters auf dem Mount Wilson als unnötig erwiesen. Die Öffnung des Objektivs beträgt 30½ *cm*, seine Brennweite 18 *m*. In Verbindung mit diesem Teleskop wird ein 9 *m*-Prismen-Spektroheliograph mit Linsen von 20 *cm* Öffnung (zur Zeit der Verfertigung der Abbildungen noch nicht vollendet), ferner ein *Littrow*-Spektrograph mit einem 20 *cm* großen Plangitter (500 Linien auf 1 *mm*) und einem Objektiv von 15 *cm* Öffnung und 9 *m* Brennweite verwendet. Die Plattengröße ist bei diesem Apparat 43 *cm*. Die beiden Spektralapparate sind dicht nebeneinander montiert. Die notwendige Bewegung für die spektroheliographischen Beobachtungen geschieht in der Weise, daß ein Elektromotor sowohl die photographische Platte nahe dem Erdboden als das Objektiv im Turm treibt.

Ganz entsprechend diesen wahrhaft großartigen Beobachtungswerkzeugen der neuen Sonnenwarte sind auch die übrigen zu Gebote stehenden Hilfsmittel, auf die näher einzugehen der Mangel an Raum nicht gestattet. Es ist daher nicht zu verwundern, daß die auf dem Mount Wilson erzielten Resultate alles bisher Erreichte in den Schatten stellen und daß von dort schon für die nächste Zukunft noch viel erstaunlichere Fortschritte mit Sicherheit zu erwarten sind, da ganz neuerdings wieder eine sehr beträchtliche Vermehrung des Instrumentariums des Observatoriums erfolgt ist bzw. in Aussicht steht. Unter anderem ist jetzt ein Spiegelteleskop von 152 *cm* Öffnung und 7·6 *m* Brennweite aufgestellt worden und ein weiterer Spiegel von 254 *cm* Öffnung und 15 *m* Brennweite ist in Vorbereitung. Daß mit der Ausarbeitung der neuen spektroheliographischen Methoden auch die Vervollkommnung der gewöhnlichen spektrographischen Methoden gleichen Schritt gehalten hat, möge hier noch erwähnt werden, da im folgenden häufig auch Forschungsergebnisse, die auf dem letzteren Wege erhalten worden sind, zur Sprache kommen werden.

Ergebnisse der spektroheliographischen Untersuchungen zu Meudon (Paris), Chicago, auf der Yerkes-Sternwarte und auf dem Mount Wilson.

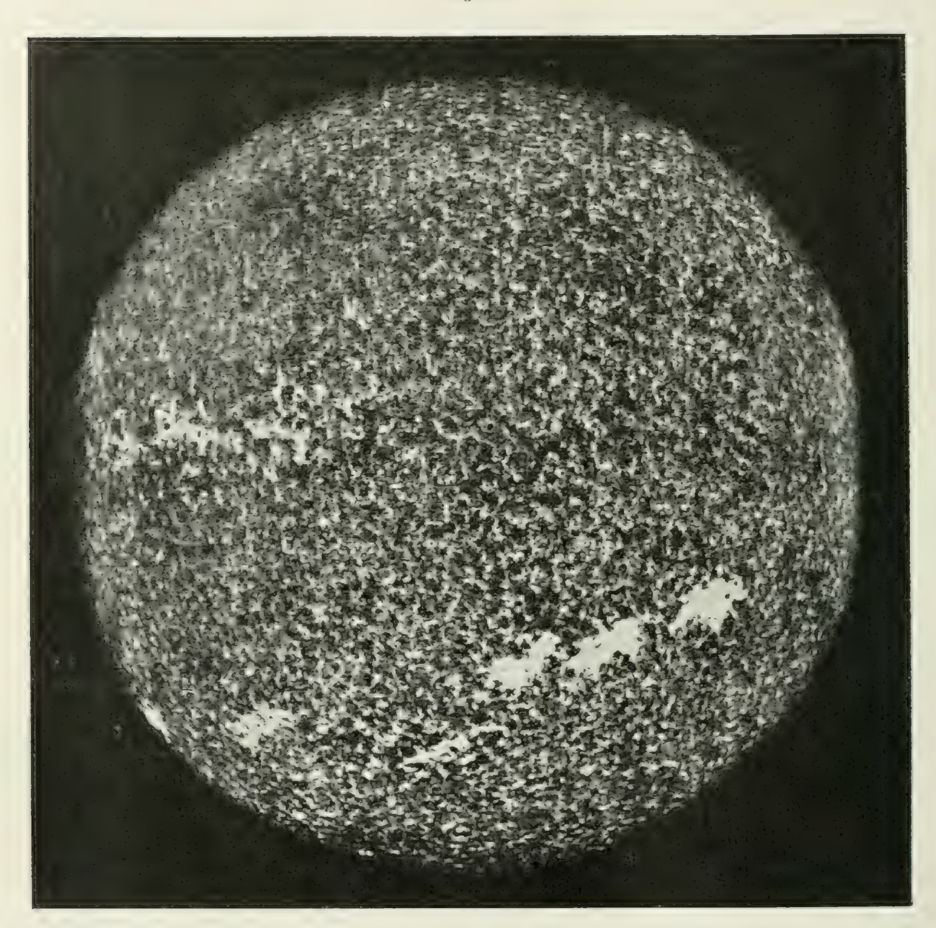
Bevor die Ergebnisse der spektroheliographischen Forschungen diskutiert werden, wird ein kurzer Überblick über die schematische Zusammen-

setzung der Sonnenatmosphäre, des Gegenstandes dieser Forschungen, nicht unwillkommen sein.

Die unterste der Beobachtung zugängliche Schicht der Sonnenatmosphäre ist die Photosphäre, die eigentliche Trägerin des von der Sonne ausgestrahlten Lichtes, und Erzeugerin des kontinuierlichen Spektrums, welche im Fernrohr keineswegs als eine gleichmäßig leuchtende Fläche erscheint, sondern über und über mit eigentümlichen, kleinen runden und länglichen hellen Fleckchen bedeckt ist, die durch dunklere Zwischenräume voneinander getrennt sind. Der Durchmesser dieser Fleckchen übersteigt selten einige Bogensekunden. Diese Struktur der Photosphäre, welche fortwährenden rapiden Veränderungen unterliegt, ist unter dem Namen Granulation bekannt. Sie rührt wahrscheinlich davon her, daß die Photosphäre aus einem Gemisch von glühenden Gasen und Dämpfen besteht, in dem zahllose, feste oder flüssige, im höchsten Glühzustande befindliche Kondensationsprodukte schweben. Gegen den Rand der Sonnenscheibe nimmt die allgemeine Helligkeit merklich ab infolge der zunehmenden Absorption des Lichtes in den höherliegenden atmosphärischen Schichten. Die Photosphäre ist auch im wesentlichen der Ort der Sonnenflecken, deren Einfluß sich freilich bis in die höchsten Schichten erstreckt. Auch die Fackeln, jene durch ihre vermehrte Helligkeit auffallenden, meist aderartigen oder vielfach gewundenen Gebirgskämmen ähnlichen Gebilde gehören wesentlich der Photosphäre und den nächstliegenden höheren Teilen der Atmosphäre an. Sie bilden Erhöhungen in der Photosphäre, wie aus ihrer am Rande der Sonnenscheibe besseren Sichtbarkeit hervorgeht, die nur dadurch zu erklären ist, daß sie infolge ihres gehobenen Niveaus der allgemeinen Absorption in geringerem Maße unterliegen als ihre tieferliegende Umgebung. Die Fackeln treten besonders in der Umgebung der Flecken auf, kommen aber auch isoliert vor. In der Umgebung von Sonnenflecken ist das Aussehen der Granulation meistens in eigentümlicher Weise verändert, die Fleckchen sind in die Länge gezogen und die Richtung ihrer großen Achsen verraten oft eine in spiraligen Windungen gegen den Sonnenfleck hin strömende Bewegung der Photosphärenmaterie. Unmittelbar über der Photosphäre, ohne scharfe Abgrenzung nach unten oder oben, liegt die umkehrende Schicht, welche die dunkeln Fraunhoferschen Linien im Sonnenspektrum hervorbringt. Die Dunkelheit dieser Linien ist nur relativ; wenn man das Spektrum der umkehrenden Schicht von dem kontinuierlichen Spektrum der Photosphäre trennt, so liefert die erstere ein Emissionsspektrum, bestehend aus den hellen Linien einer großen Anzahl der durch die dunkeln Fraunhoferschen Linien angezeigten Elemente, jedoch nicht aller, was offenbar daher rührt, daß manche der Elemente sich nicht hoch genug über das Niveau der Photosphäre erheben, um noch in dem Spektrum der umkehrenden Schicht erkannt zu werden. Früher war das isolierte Spektrum der sehr dünnen umkehrenden Schicht, das Flashspektrum, nur in den kurzen Momenten des vollständigen Verschwindens und Wiederhervortretens der Sonnenscheibe hinter dem Monde bei totalen Sonnenfinsternissen der

Beobachtung zugänglich; die großen Spektrographen der Jetztzeit haben es aber neuerdings möglich gemacht, das Flashspektrum zu jeder beliebigen Zeit zu erforschen. Die umkehrende Schicht bildet eigentlich nur die unterste Region einer breiteren Atmosphärenschicht, der Chromosphäre, die in ihren

Fig. 34.



Aufnahme der Sonne vom 12. August 1903 mit dem Rumford-Spektroheliographen in der Linie H_2 des Calciums.

Diese Aufnahme zeigt in den hellen Fleckchen und Flecken die Struktur der mittleren Chromosphäre. Die schwarzen Flecke in einigen der großen Calciumwolken sind teilweise überdeckte Sonnenflecken, welche der Oberfläche (Photosphäre) angehören. (Nach Publ. Yerkes Obs., III.)

höheren Teilen sich wesentlich nur dadurch von der umkehrenden Schicht unterscheidet, daß die Zahl der vorkommenden Elemente stark reduziert ist. Ihre Hauptbestandteile sind Wasserstoff, Helium, Calcium, Stickstoff, ferner ein auf der Erde noch unbekanntes Element, Coronium, und vorübergehend,

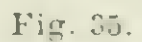
infolge lokaler Umwälzungen, eine große Zahl solcher Elemente, welche im allgemeinen nur in den tieferen Schichten vorkommen. Die Höhe der Chromosphäre beträgt im Durchschnitt etwa zehn Bogensekunden. Diese Schicht ist jederzeit im Protuberanzspektroskop sichtbar und bildet im Lichte der roten Wasserstofflinie Hα einen hellen roten, wolkigen bis grasartig ausgefransten Saum um den Rand der Sonnenscheibe. Ihre rote Färbung, die bei totalen Sonnenfinsternissen auch für den direkten Anblick bestehen bleibt, hat die Veranlassung zu ihrer Benennung gegeben. Aus ihr entspringen scheinbar die ebenfalls meist rot gefärbten Protuberanzen, jene eruptiven Emporschleuderungen von glühenden Gasmassen, welche in ihren höheren Teilen vorzugsweise aus Wasserstoff, Calcium und Helium, oft aber auch aus anderen Elementen bestehen. Es kommen zuweilen sogar sogenannte „weiße“ Protuberanzen vor, welche die Wasserstofflinien gar nicht aufweisen, dafür aber aus einer großen Zahl von anderen Elementen gebildet werden, unter denen wiederum der Calciumdampf eine dominierende Rolle spielt.

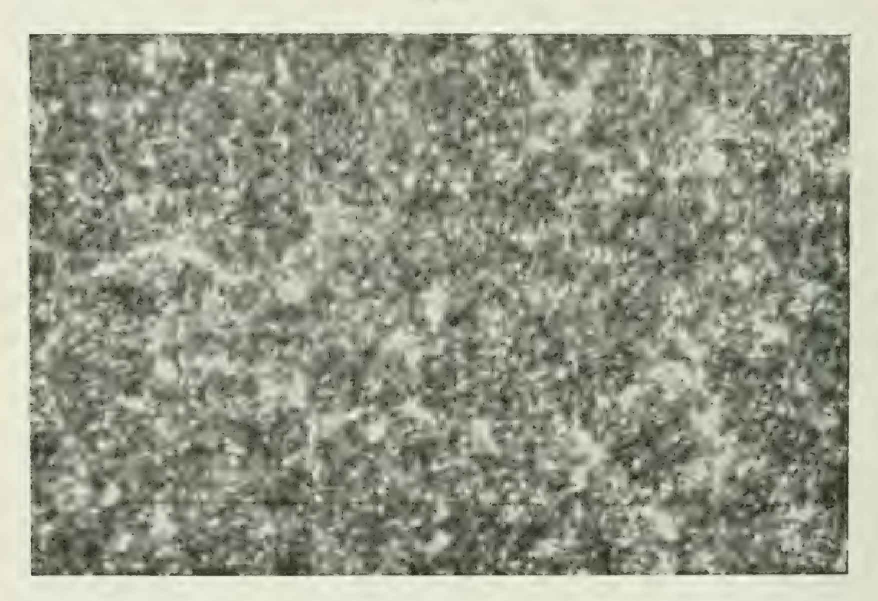
Die Protuberanzen erstrecken sich oft weit in die äußersten Atmosphärenschichten hinein; man hat solche von bis zu fast einer halben Million Kilometer Höhe beobachtet. Ihr Auftreten, ihre Formänderungen und ihr Wiederverschwinden spielt sich in der Regel in sehr kurzer Zeit ab, wodurch ihre genaue Untersuchung sehr erschwert wird. Nicht selten durchläuft eine Protuberanz alle ihre Phasen innerhalb weniger als einer Stunde. Über der Chromosphäre lagert als höchste Atmosphärenschicht die Corona, jene bekannte, bei totalen Sonnenfinsternissen die Sonne in einem weiten, mattleuchtenden Strahlenkranz umgebende Glorie. Die Erforschung der Corona bietet auch heute noch außerhalb der totalen Sonnenfinsternisse fast unüberwindliche Schwierigkeiten, die hauptsächlich in der geringen Helligkeit dieses Teiles der Sonnenatmosphäre und der Beschaffenheit seines Spektrums begründet sind. Sie wird uns im folgenden übrigens nur beiläufig beschäftigen. Das Spektrum der Corona besteht aus einem zum Teil von reflektiertem Sonnenlicht, zum Teil von selbstleuchtenden Partikeln herrührenden, kontinuierlichen Spektrum, und einem aus hellen Linien bestehenden Emissionsspektrum, in dem neben Coronium Wasserstoff, Helium und Calcium nachgewiesen sind.

Außer den gasförmigen Stoffen, aus denen die verschiedenen Schichten der Sonnenatmosphäre bestehen, muß man nicht nur für die Photosphäre allein, sondern für alle Schichten auch das Vorhandensein zahlloser fester oder flüssiger Partikel in denselben annehmen. Im großen und ganzen sind die schwereren Dämpfe in den tieferen Schichten, die leichteren in den höheren vorherrschend; doch sind für die Verteilung der Elemente in der Sonnenatmosphäre offenbar auch noch andere Faktoren maßgebend als ihre Atomgewichte. Fast alle Erscheinungen der Sonne, ihre Fleckentätigkeit, das Auftreten der Fackeln und Protuberanzen, die Form und Beschaffenheit der Chromosphäre und der Corona usw., sind einer und derselben Periode, der elfjährigen Sonnenfleckenperiode unterworfen, die sich auch

in den mit der Sonnentätigkeit in engem Zusammenhang stehenden magnetischen Erscheinungen auf der Erde und in gewissen meteorologischen Vorgängen wiederspiegelt.

Vorstehender kurzer Überblick über die Konstitution der Sonnenatmosphäre stellt in rohen Umrissen etwa den Stand der Wissenschaft vor dem Jahre 1892, dem Zeitpunkt der Einführung der spektroheliographischen Methode, dar. Man war bis dahin bei der Erforschung der Sonnenatmosphäre im wesentlichen auf das verhältnismäßig winzige Gebiet derselben angewiesen, welches über den Rand der Sonnenscheibe hinausragt und bei dem besonders bezüglich der tieferen Schichten die Beobachtungsverhältnisse



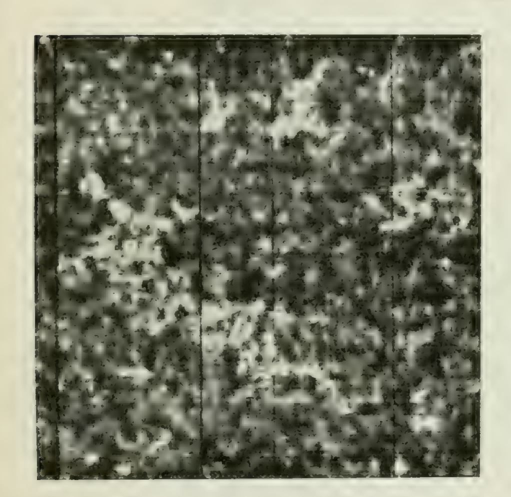


Struktur der Calciumflockeln in der H_2-Schicht. 22. Sept. 1903.
Ähnlichkeit mit der Granulation der Photosphäre. (Nach Publ. Yerkes Obs., III, 1.)

dazu noch sehr ungünstig liegen, da diese Schichten sich nur schwer oder überhaupt nicht von der benachbarten Oberfläche trennen lassen und bisher nur während weniger Sekunden am Beginn und am Ende einer totalen Sonnenfinsternis zu beobachten waren. Die spektroheliographische Methode, obwohl anfangs nur zur Photographierung der Protuberanzen und der Chromosphäre am Rande der Sonne, also für dasselbe Gebiet der Sonnenatmosphäre, erdacht, erwies sich gleich bei den ersten gelungenen Versuchen als ein mächtiges Hilfsmittel für die Erforschung der gesamten Sonnenatmosphäre, indem sie nicht nur ermöglicht, die Chromosphäre auf der ganzen Sonnenscheibe zu verfolgen, sondern auch die verschiedenen Schichten der Chromosphäre, die tiefsten sowohl wie die höchsten und die

dazwischenliegenden, voneinander zu trennen und für sich zu untersuchen. Aber dies wäre wohl, wenn auch mit einem ganz unverhältnismäßig viel größeren Aufwand von Zeit und Mühe, schließlich auch mit den alten Methoden gelungen; der Hauptvorteil der neuen Methode liegt vielmehr wohl darin, daß sie den Forscher in den Stand setzt, auf einem mehr oder weniger automatischen Wege alle Vorgänge, welche sich auf der uns zugewandten Sonnenatmosphäre abspielen, in kurzer Zeit und so oft, als das Wetter es erlaubt, vollständig zu registrieren und das erhaltene wertvolle Material behufs späterer Bearbeitung zu sammeln. In dieser Beziehung ergänzen sich überdies die verschiedenen spektroheliographischen Methoden zum Teil

Fig. 36.




Links Aufnahme einer Sonnenregion in der unteren H_1-Schicht, um 3 Uhr 40 Min., zweiter Spalt auf λ 3962; rechts dieselbe Gegend in der Schicht H_2, um 3 Uhr 31 Min., Spalt auf λ 3968.6. 22. Sept. 1903.

Die linke Aufnahme zeigt im Querschnitt die säulenartige Struktur der Calciumwolken in den tieferen Schichten; die rechte die allmähliche Ausbreitung des Dampfes mit zunehmender Höhe. (Nach Publ. Yerkes Obs., III.)

in glücklicher Weise, indem sie zusammen sowohl die Formen als auch die Bewegungen und Druckverhältnisse usw. der verschiedenen Dämpfe der Sonnenatmosphäre zu registrieren erlauben. Die enorme Bedeutung der neuen Methode für die Sonnenforschung läßt sich am besten an der Hand eines kurzen Überblickes über die mit ihr erzielten Fortschritte erkennen.

Während die ersten spektroheliographischen Versuche mit den in gewisser Hinsicht nicht vorteilhaften Wasserstofflinien angestellt wurden, die man als fast stets vorhanden in den Protuberanzen und der Chromosphäre kannte, kam man bald auf den Gedanken, nach anderen, günstigeren Linien des Sonnenspektrums, welche natürlich auch stets in den Protuberanzen und der Chromosphäre vorhanden sein mußten, zu suchen, und sowohl

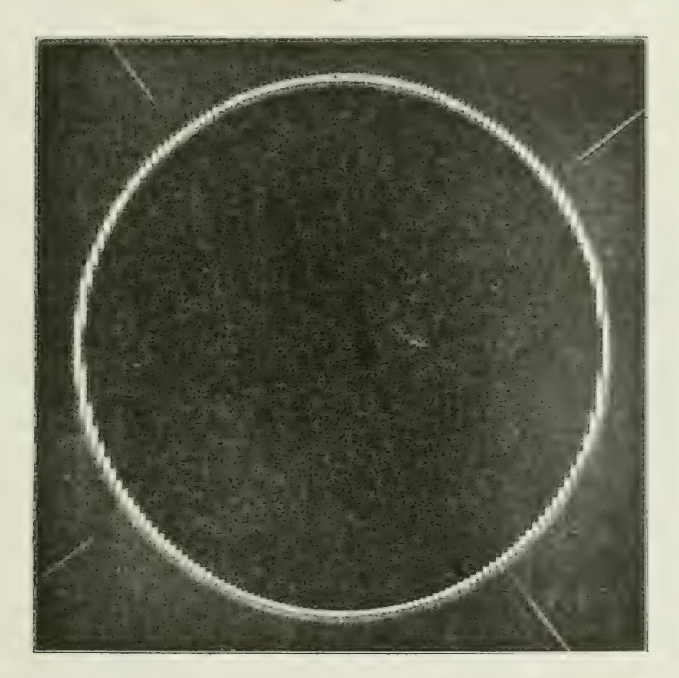
Deslandres wie *Hale* kamen unabhängig voneinander zu der Erkenntnis der großen Vorzüge, welche die violetten Linien H und K des Calciumdampfes gegenüber den Wasserstofflinien darbieten. Zunächst war es für den damaligen Stand der photographischen Technik noch nicht irrelevant, daß diese beiden Linien in dem photographisch am stärksten wirksamen Teil des Spektrums liegen. Ein zweiter Vorzug bestand darin, daß die Calciumlinien in den Protuberanzen und den Chromosphärenschichten stets vorhanden sind, während in „weißen" Protuberanzen die Wasserstofflinien zuweilen fehlen, so daß diese sehr wichtigen Phänomene, wenn man nur in dem Licht der Wasserstofflinien beobachten würde, der Wahrnehmung sich leicht entziehen können, wie sie sich auch tatsächlich lange Zeit hindurch der Aufmerksamkeit der Beobachter entzogen haben.

Daß die Chromosphäre auch vor der Sonnenscheibe selbst überall vorhanden sein müsse und nicht nur am Rande derselben, was ja a priori als selbstverständlich anzunehmen ist, erkannte man früher gelegentlich an dem Auftreten der hellen Linien des Wasserstoffs in den sogenannten rosigen Schleiern gewisser Sonnenflecken; auch hatte *Young* bereits das stete Vorhandensein der hellen Linien H und K des Calciumdampfes längs des ganzen Randes der Sonnenscheibe, über den Flecken und Fackeln und in der unmittelbaren Umgebung dieser Gebilde erkannt. *Deslandres* fand dann 1891 auf spektrographischem Wege, daß die hellen Calciumlinien auf der ganzen Sonnenscheibe leicht zu erkennen sind, nicht nur in der Umgebung der Flecken und Fackeln. Diese hellen Calciumlinien liegen, nebenbei bemerkt, in der Mitte der dunkeln Absorptionslinien des Kaliums, welche wohl die breitesten und stärksten des ganzen Sonnenspektrums sind. *Deslandres* fand ferner, daß die helle Umkehr in den Absorptionsstreifen H und K selbst doppelt ist, indem in ihrer Mitte eine feine dunkle Linie von wechselnder Breite auftritt. Die Calciumlinien H und K sind 'demnach im Sonnenspektrum doppelt umgekehrt. Weitere Forschungen ergaben, daß die die Sonnenflecken umhüllenden Calciumdämpfe 1892 eine kontinuierliche, parallel dem Sonnenäquator verlaufende Zone bildeten. Diese Beobachtung war noch mit einem gewöhnlichen Spektrographen gemacht worden; *Deslandres* erkannte aber sofort den großen Vorteil, den die Benutzung der Calciumlinien H und K für die spektroheliographische Methode wegen dieses Verhaltens gewähren müßten und schlug 1892 die Hauptformen der später auch von ihm konstruierten und mit großem Erfolg angewandten Apparate zur Isolierung der Calciumlinien und anderer Fraunhoferschen Linien vor, um die Formen und Radialgeschwindigkeiten der Dämpfe der Sonnenatmosphäre zu registrieren.

Unterdessen hatte *Hale* auf seinem Privatobservatorium zu Chicago (Kenwood Observatory) die ersten seiner bekannten spektroheliographischen Erfolge erzielt; auch er hatte alsbald, unabhängig von *Deslandres*, die Vorzüge der Calciumlinien erkannt, und seine Aufnahmen mit dem von ihm konstruierten Spektroheliographen in der isolierten K-Linie enthüllten eine große Zahl von hellen Flecken auf der Sonnenscheibe, welche vorzüglich

an denjenigen Stellen auftreten, wo bei direkter Fernrohrbeobachtung auf der Photosphäre Fackelgruppen sichtbar sind. *Hale* hielt deshalb auch anfangs die von ihm photographierten Calciumflecken für identisch mit den Fackeln. *Deslandres* machte jedoch darauf aufmerksam, daß diese Calciumflecken stets viel ausgedehnter sind als die ihnen entsprechenden Fackelgruppen, daß letztere vielmehr sozusagen das Skelett der Flecken bilden. Die Fackeln gehörten der eigentlichen Oberfläche der Sonne, der Photo-

Fig. 37.



Aufnahme des Sonnenrandes (8. Sept. 1902) mit dem Spektrographen zu einem Prisma bei diskontinuierlicher Bewegung in der Linie K und deren nächsten Umgebung.

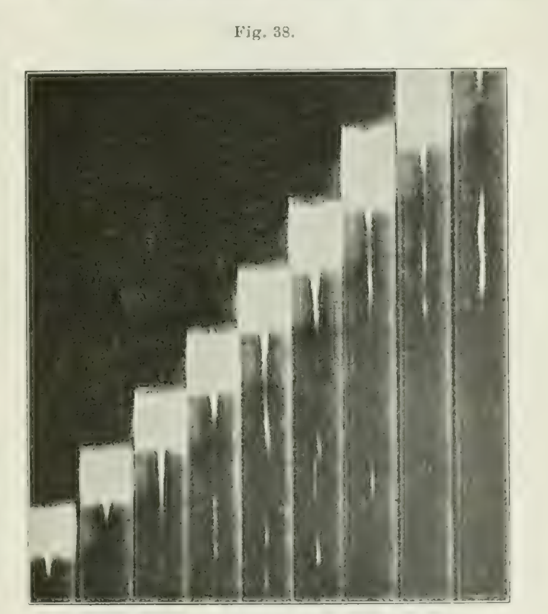
Diese Aufnahme enthält die Radialgeschwindigkeit und die Dichtigkeit des Calciumdampfes an jedem Punkte des Sonnenrandes. Die Sonnenscheibe selbst ist abgeblendet. (Nach *Deslandres*, Bull. astr., XXII.)

sphäre an, in welcher sie Erhebungen bilden, während die Calciumwolken über den Fackeln schweben. Dies ist in der Tat so, wie alle späteren Untersuchungen ergeben haben. *Deslandres* hielt seinerseits die hellen Calciumflecken für die auf die Sonnenscheibe projizierten Protuberanzen; aber auch dieser Begriff ist zu eng; die allgemein anerkannte jetzige Ansicht ist die, daß sie die helleren Regionen am Grunde der Chromosphäre darstellen, und diese Meinung dürfte wohl, wie aus den später folgenden Betrachtungen hervorgeht, die richtige sein.

Die hier reproduzierten Calcium- und Wasserstoffbilder vom Yerkes-Observatorium, deren eingehendere Diskussion nachher vorgenommen werden soll, geben zu einigen Bemerkungen über die Abhängigkeit der Natur solcher Bilder von der Konstitution der Spektrallinien, in welchen sie aufgenommen worden sind, Veranlassung. Wie schon bemerkt, zeigen die violetten Calciumlinien das Phänomen einer doppelten Umkehrung. Die Erklärung des Auftretens der zentralen dunkeln Linie (K_3) auf der hellen (K_2) ist nicht schwierig, wenn man das Verhalten des Calciumdampfes im elektrischen Lichtbogen zum Vergleich heranzieht. Im Bogenspektrum einer größeren Menge Calciumdampfes erscheinen die Linien H und K als breite helle Bänder, deren Breite um so beträchtlicher ist, je größer die Dichte des Dampfes. Diese Bänder werden nach dem Rande des elektrischen Bogens zu schmäler, weil dort die Dichte des Dampfes allmählich geringer wird, und laufen schließlich in scharfe Spitzen aus. In der Mitte der breiten hellen Bänder erscheint eine schmale dunkle Linie, die von der Absorption der äußersten, verhältnismäßig kühlen und wenig dichten Dampfschicht herrührt. Diese Betrachtung läßt sich ohneweiters auf den Teil K_2, K_3 der Calciumlinie im Sonnenspektrum übertragen. Aber dieser mittlere Teil wird im Sonnenspektrum von einem breiten dunkeln, nach außen allmählich in das kontinuierliche Spektrum übergehenden Bande umgeben. Diese breiten dunkeln Calciumbänder im Sonnenspektrum rühren von der relativ dichten untersten Dampfschicht her, welche sich zunächst der Photosphäre befindet und deren Gesamtheit man die umkehrende Schicht nennt. Teilweise liegt diese Calciumschicht aber zweifellos noch tiefer als der Teil der umkehrenden Schicht, der bei totalen Sonnenfinsternissen der direkten Beobachtung zugänglich ist. Man bezeichnet jetzt allgemein diesen Teil der Calciumlinien mit H_1 und K_1. Die überall auf der Sonnenoberfläche auftretenden hellen Umkehrungen, die durch die Indices 2 (H_2, K_2) unterschieden werden, sind von höher liegenden, weniger dichten und daher schmälere Linien liefernden Schichten des Calciumdampfes verursacht, und die dunkle zentrale doppelte Umkehrung in ihrer Mitte (K_3, H_3) rührt von den höchsten Schichten des Calciumdampfes her. Hier liegt insofern ein scheinbarer Widerspruch mit dem *Kirchhoff*schen Gesetz vor, als nach ihm zu erwarten wäre, daß die helle Linien liefernde mittlere Schicht des Dampfes heißer sein müßte als die tiefer liegende, die breiten dunkeln Absorptionsbänder liefernde Schicht. Eine solche Umkehrung der Temperaturen ist aber als dauernder Zustand, und um einen solchen müßte es sich hier handeln, unwahrscheinlich. Es wäre daher anzunehmen, daß die starke Strahlung der mittleren Schicht (H_2 K_2) andere Ursachen hat als erhöhte Temperatur. Diese Schwierigkeit ist durch eine Betrachtung, welche *Schuster* über die Strahlung durch eine „nebelige" Atmosphäre hindurch angestellt und in welcher er die Möglichkeit eines solchen Phänomens nachgewiesen hat, beseitigt, so daß es nicht nötig ist, besondere Annahmen über die Natur des Leuchtens der mittleren Schicht zu machen. Isoliert man nun mit dem Spektroheliographen nacheinander die verschie-

denen Bestandteile der Calciumlinien, also zunächst z. B. K_1, K_2, endlich K_3, und macht in ihnen Aufnahmen der ganzen Sonnenscheibe, so erhält man offenbar Bilder verschieden hoch liegender Schichten des Calciumdampfes, an welchen man die Beschaffenheit der verschiedenen Chromosphärenschichten, in denen diese Calciumdämpfe schweben, studieren kann. Diese Bilder stellen in der Tat die Chromosphäre dar, wie sie erscheinen würde, wenn man die dahinter liegende Photosphäre entfernen könnte. Da von allen Elementen der Sonnenatmosphäre der Calciumdampf sich am höchsten über die Photosphäre erhebt, so ist er auch aus diesem Grunde am geeignetsten für die Untersuchung der verschiedenen Atmosphärenschichten. Die Linien der übrigen Metalle verhalten sich im allgemeinen anders als die Calciumlinien, indem bei ihnen der Teil, welcher dem oben mit K_3 und H_3 bezeichneten in den Calciumlinien entspricht, gewöhnlich fehlt, und nur die K_1 und K_2 entsprechenden Partien (aber beide dunkel) vorhanden sind. Da die älteren amerikanischen spektroheliographischen Aufnahmen und, was die Wasserstoffbilder anbetrifft, auch noch die auf dem Yerkes-Observatorium gemachten mit Apparaten ausgeführt worden sind, die eine scharfe Isolierung der einzelnen Teile der Calcium- und anderen Linien nicht zuließen, so stellen diese Bilder keine reinen Horizontal-Durchschnitte durch die Chromosphäre dar, sondern bilden Gemische aus mehreren verschiedenen Schichten, ein Umstand, auf den *Deslandres* zuerst nachdrücklich hingewiesen hat. Ihm ist es in den letzten Jahren gelungen, vermittelst seines Spektroheliographen von 14 *m* Länge mit drei Spalten und sehr starker Dispersion, sowohl die Linie K_3 als die verschiedenen Teile der dunkeln Wasserstofflinien und anderer Metallinien streng zu isolieren und so reine Bilder der gewünschten Schichten zu erzielen.

Fig. 38.



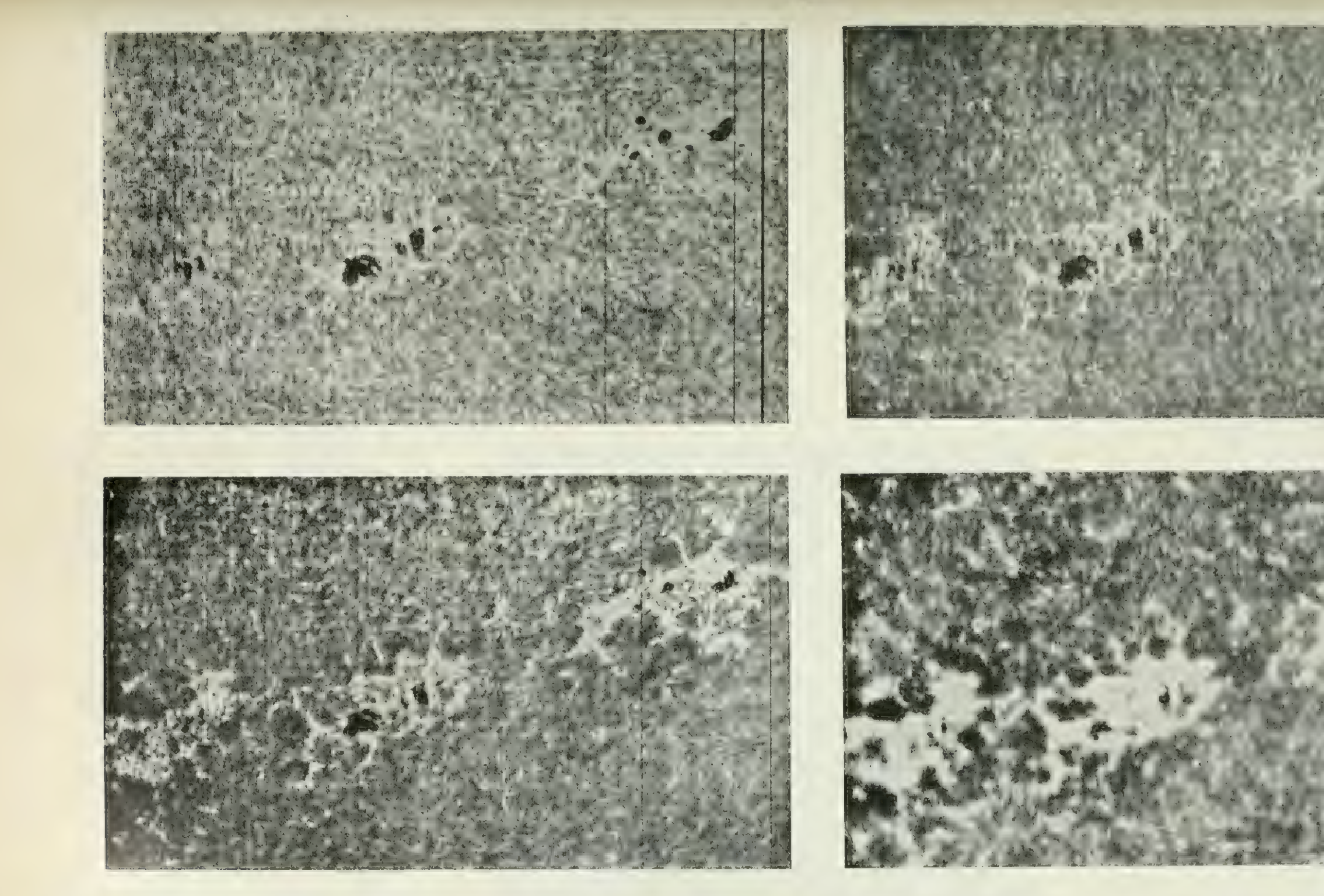
Vergrößerung eines Teiles einer Sonnenaufnahme, ähnlich der in Fig. 37 dargestellten.

Die Verschiebungen und Verzerrungen der Linie *K* verraten beträchtliche Radialgeschwindigkeiten in einzelnen Punkten. (Nach *Deslandres*, Bull. astr., XXII.)

Untersuchungen in den Calciumlinien H und K und deren Umgebung.

Wir betrachten zunächst die im 3. Band der Publikationen der Yerkes-Sternwarte von *Hale* und *Ellermann* veröffentlichten Untersuchungen in

Fig. 36.



Calciumaufnahmen derselben Sonnenregion in verschiedenen Schichten, vom 10. August 1903.

Die Aufnahme links oben, bei welcher der Spalt auf das kontinuierliche Spektrum bei λ 3921 gestellt war, zeigt mit verstärkten Kontrasten eine Sonnenfleckengruppe, umgeben von Fackeln, ferner die Granulation der Photosphäre. Die Aufnahme rechts oben zeigt dieselbe Gegend in der unteren K_1 Schicht (Spalt auf λ 3929), bei der linken unteren Aufnahme ist der Spalt auf λ 3932 (obere K_1-Schicht), bei der rechten unteren auf λ 3933.8 (K_2-Schicht) eingestellt worden. Diese Aufnahmen zeigen deutlich die allmähliche Ausbreitung der Calciumdämpfe mit zunehmender Höhe über der Photosphäre. (Nach Publ. Yerkes Obs., III.)

den Calciumlinien, dann die parallelen, zum Teil noch in Paris ausgeführten Untersuchungen *Deslandres'*, welche, meistens nur mit viel bescheideneren Mitteln ausgeführt, dennoch viele wertvolle Ergänzungen zu jenen bilden, dank der gut geführten strengen Diskussion, der *Deslandres* das Beobachtungsmaterial unterzog. Daran schließen wir dann die neueren Forschungen *Hales* und *Deslandres'* auf dem Mount Wilson bzw. in Meudon.

Betrachtet man die verschiedenen in den Calciumlinien (und auch die in anderen Linien) erhaltenen Sonnenaufnahmen, so fallen sofort zwei Hauptklassen von Objekten auf: einmal große helle, wolkenartige Flecken, deren Kern häufig von einem gewöhnlichen Sonnenfleck gebildet zu sein scheint, den diese hellen Wolken umgeben oder besser bedecken; ferner eine Unzahl kleiner und kleinster heller Flecken, deren Struktur lebhaft an die Granulation der Photosphäre erinnert. *Hale* nennt beide, ihrem Wesen nach vielleicht nicht ganz identischen Gebilde „flocculi", Flockeln, und man spricht in diesem Sinne von Calciumflockeln, wenn die Aufnahme in einer Calciumlinie gemacht worden ist, so daß diese hellen Flecken diejenigen Stellen der untersuchten Chromosphärenschicht repräsentieren, wo Calciumdämpfe in einer relativ beträchtlichen Menge oder Helligkeit zur Zeit der Aufnahme vorhanden waren; gleicherweise nennt man die hellen (oder dunkeln) Flecken auf einem in einer Wasserstofflinie erhaltenen Sonnenbild Wasserstoffflockeln. Sie entsprechen den Ansammlungen von Wasserstoffgas in der untersuchten Schicht der Chromosphäre. *Deslandres* nennt die Gesamtheit der kleinen Calciumflecken das chromosphärische Netz. Da die Dunkelheit der Linien im Sonnenspektrum nur eine relative ist, so treten auch in den mit einer dunkeln Linie erhaltenen Aufnahmen die Formen des entsprechenden Dampfes im allgemeinen als helle Flecke auf; Ausnahmen werden später besonders behandelt werden.

Das vorzugsweise Auftreten der Calciumwolken an Stellen der Sonnenscheibe, wo die direkte Beobachtung der Photosphäre Fackeln zeigt, besagt, daß die letzteren Gebilde im allgemeinen solche Regionen darstellen, über welchen der Calciumdampf von besonders großer Helligkeit und daher wohl auch im allgemeinen von besonders hoher Temperatur ist. Da die großen Sonnenflecken stets von Fackelgruppen umgeben sind, so sind diese Calciumwolken auch in der Umgebung der Sonnenflecken stets vertreten; sie beschränken sich nicht auf das Areal der Fackeln, sondern haben meistens eine viel größere Erstreckung, die mit zunehmender Höhe wächst, wie die Aufnahmen in den aufeinanderfolgenden Schichten des Calciumdampfes zeigen (Fig. 36, 39, 40).

Wie schon bemerkt, gleichen die kleinen Calciumflockeln sehr der Granulation der Photosphäre. Diese Ähnlichkeit ist keine äußerliche oder zufällige. Eine genauere Untersuchung der Größe, Zahl und Form der Flockeln läßt es vielmehr sehr wahrscheinlich erscheinen, daß beide Gebilde einander in der Tat entsprechen, indem die hellen Körner der Photosphäre die Gipfel von Stellen kondensierten Calciumdampfes sind, über welchen sich Säulen von Calciumdampf erheben, deren Querschnitte auf den Calcium-

Fig. 40 *a*.

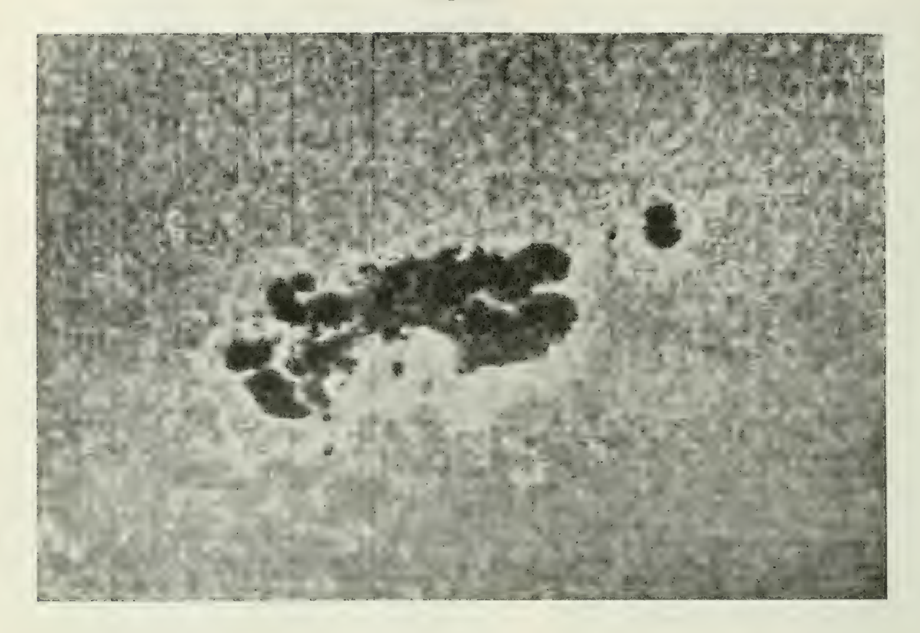
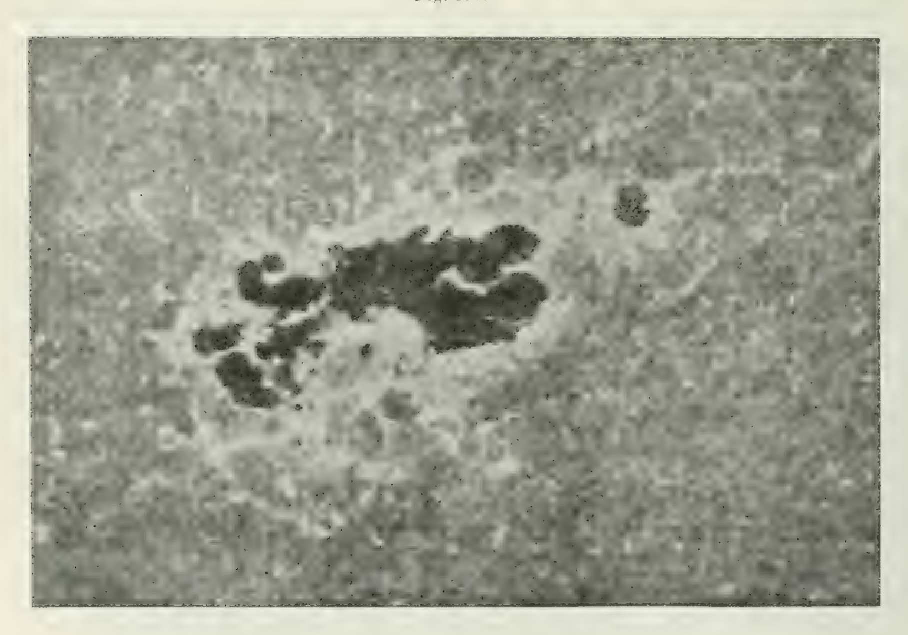


Fig. 40 *b*.



Aufnahmen derselben Fleckengruppe in der unteren und

Diese Aufnahmen zeigen die zunehmende Überdeckung des Flecks durch Calciumdämpfe mit wachnahme links oben ist in λ 3962 (untere H_1-Schicht), die links unten in λ 3966 (mittlere H_1-Schicht),

Fig. 40 c.

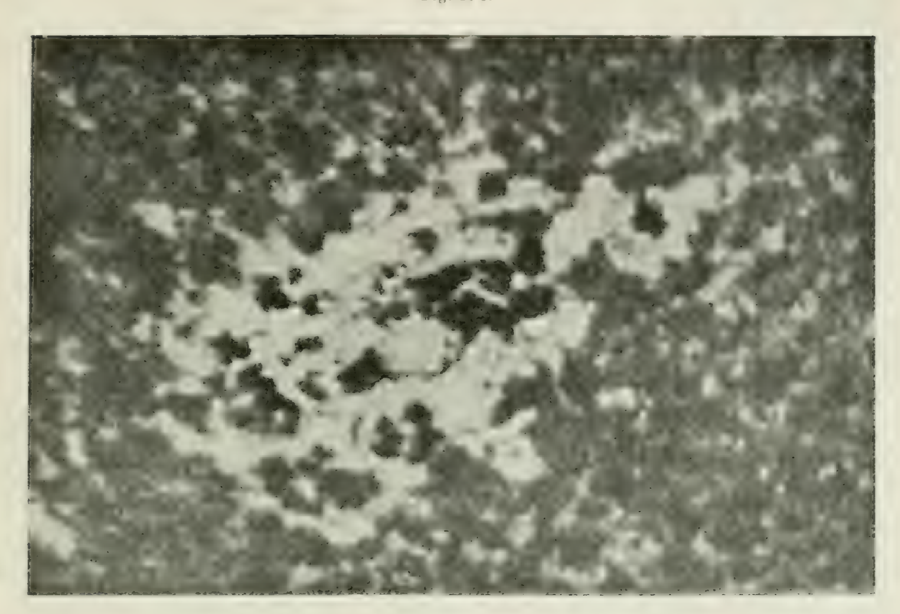
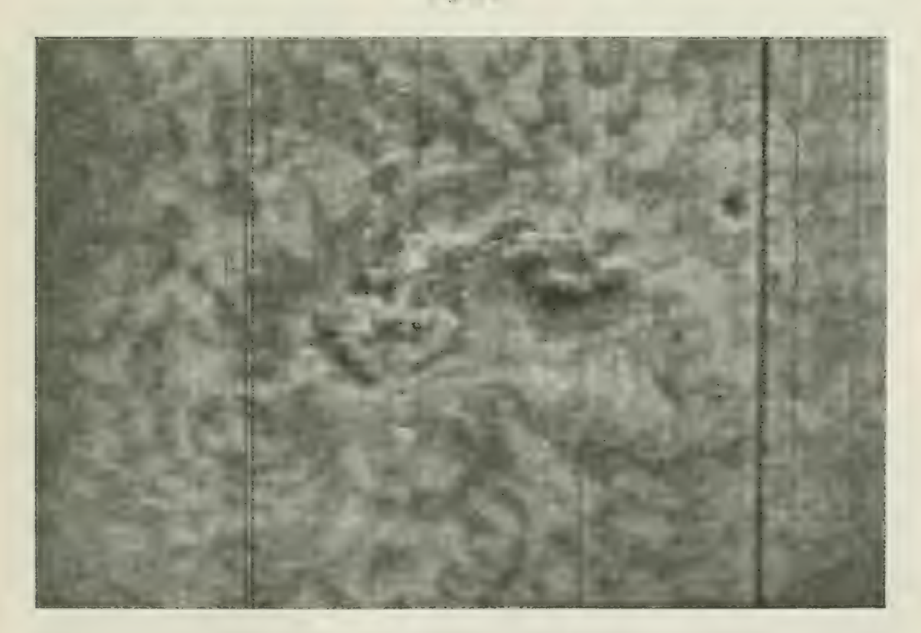


Fig. 40 d.



mittleren H_1-Schicht, sowie in der H_2-Schicht und in $H\beta$.

sender Höhe über der Photosphäre und das noch stärkere Übergreifen der Wasserstoffmassen. Die Auf-
die rechts oben in H_2, die rechts unten in $H\beta$ (Wasserstoff) gemacht. (Nach Publ. Yerkes Obs., III.)

aufnahmen die Flockeln bilden. *Hale* wirft auch die Frage auf, ob die großen Calciumwolken vielleicht Ansammlungen von solchen Calciumdampfsäulen sind. Manche Aufnahmen mit dem Rumford-Spektroheliographen sprechen tatsächlich für diese Auffassung; sie zeigen eine faserige Struktur der Wolken, wobei die Fasern sich „gleich den Ästen eines Baumes" auszubreiten scheinen.

Die Entscheidung dieser Frage konnte nur von der Untersuchung der Calciumflecken in verschiedenen Höhenschichten, durch Isolierung einzelner Teile der Linien des Calciumdampfes im Spektroheliographen, wie vorher beschrieben, erwartet werden. Solche Untersuchungen sind sowohl von *Hale* wie von *Deslandres* ausgeführt worden, indem Aufnahmen der Sonne in den einzelnen Teilen der Calciumlinien und ihrer nächsten Umgebung gemacht wurden. Die strenge Isolierung der dunkeln Zentrallinie K_3 gelang allerdings *Hale* mit dem Rumford-Spektroheliographen noch nicht; die von ihm erzielten Bilder beziehen sich nur auf die Schichten K_1 (H_1) und K_2 (H_2) des Calciumdampfes. Die höheren, schmale Linien hervorbringenden Schichten kommen offenbar gar nicht zur Wirkung, wenn der Spalt z. B. seitlich von der Mitte der Linie K auf K_1 eingestellt wird, so daß von dem mittleren Teil kein Licht durch den zweiten Spalt geht. Infolgedessen zeigen die Aufnahmen in der Linie K_1 nur diejenigen Schichten der Chromosphäre, in welchen der Calciumdampf eine hinreichende Dichte besitzt, um eine Linie von der Breite zu erzeugen, daß noch Licht von ihr durch den zweiten Spalt hindurchgeht bei gegebener Einstellung desselben auf eine bestimmte Wellenlänge. Andrerseits, bei der wachsenden Ausdehnung und Helligkeit des aufsteigenden Calciumdampfes mit zunehmender Höhe, sind die Aufnahmen einer Schicht des Calciumdampfes nicht notwendig von den unter ihr liegenden Schichten wesentlich beeinflußt, außer wenn die Schichten des Dampfes nicht senkrecht übereinanderliegen. Immerhin brauchen die mit einem bestimmten Teil einer Linie gemachten Aufnahmen nicht in allen ihren Gebilden genau der betreffenden Schicht zu entsprechen, dies kann natürlich nur in einem angenäherten Grade der Fall sein. Die hier gegebenen Reproduktionen von Aufnahmen derselben Sonnengegend in verschiedenen Teilen der Calciumlinien sind schnell hintereinander und zu solchen Zeiten gemacht worden, wo keine eruptiven Erscheinungen auf der Sonne an der betreffenden Stelle wahrzunehmen waren, so daß die Unterschiede zwischen den einzelnen Aufnahmen in der Hauptsache den Unterschieden zwischen den verschiedenen Schichten des Dampfes zugeschrieben werden müssen. Bei der ersten Aufnahme war der zweite Spalt des Spektroheliographen auf das kontinuierliche Spektrum in der Nähe von K_1 gestellt; diese Aufnahme zeigt nur die Form der die Fleckengruppe umgebenden Fackeln in der Photosphäre selbst, welche durch die Verstärkung der Helligkeit des kontinuierlichen Spektrums hervorgerufen wird. Bei der zweiten Aufnahme ist der Spalt auf λ 3929 innerhalb des Randes von K_1 gestellt worden. Hier treten die niedrigsten Schichten des Calciumdampfes, der

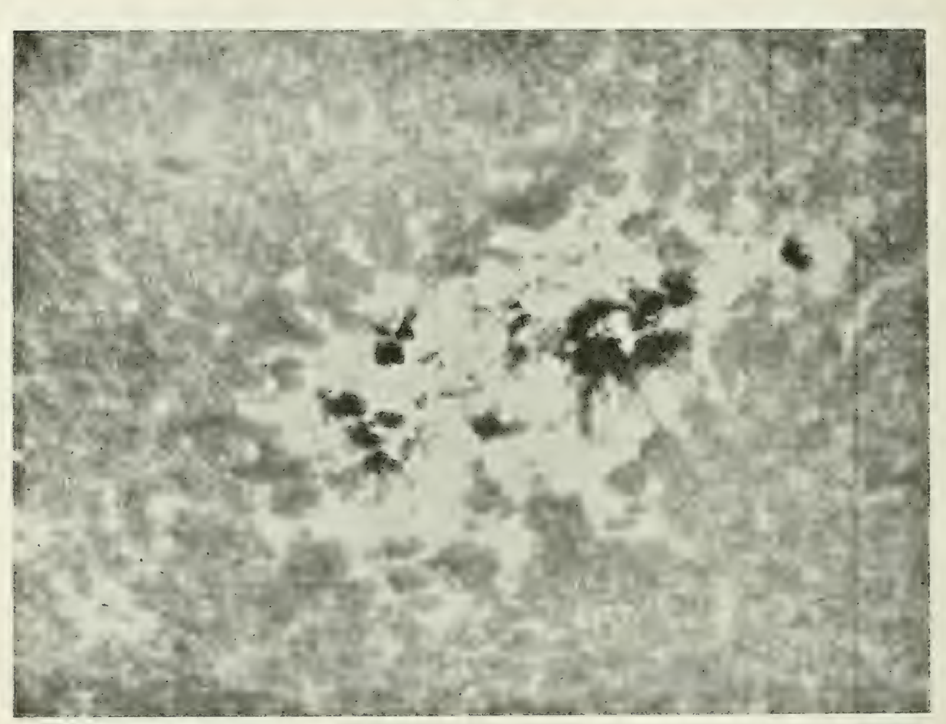
über dieser Region schwebt, hervor. Man sieht, daß schon in diesen tiefen Schichten eine teilweise Bedeckung der Flecken durch den Dampf stattfindet und daß die Ausdehnung desselben größer ist als die der Fackeln. Die dritte Aufnahme bei λ 3932, nahe der Mitte des Bandes K_1 (die Mitte der einen Hälfte von K_1, gerechnet von der hellen Linie K_2, ist natürlich gemeint) und die vierte Aufnahme in der hellen Linie K_2 zeigen deutlich die mit zunehmender Höhe stark anwachsende Ausdehnung der Calciumwolken und die zunehmende Einhüllung der darunterliegenden Flecke, ferner die Zunahme der Helligkeit des Dampfes. Da die Linie K_2 in der Mitte die dunkle Linie K_3 umschließt, so stellt dieses letztere Bild offenbar ein Gemisch der K_2- und K_3-Schicht dar. Daß die Calciumwolken in der Tat aus einzelnen Dampfsäulen gebildet werden, die in den tieferen Schichten noch voneinander getrennt sind, in den höheren sich aber allmählich infolge der zunehmenden Ausbreitung der Dampfmassen vereinigen, ist sehr gut aus der Aufnahme (Fig. 36) zu ersehen. Die Aufnahme in H_1 zeigt im Querschnitt eine noch weitgehende Trennung der Flockeln, die in der H_2-Aufnahme schon fast vollständig zu einer großen Wolke zusammengeflossen sind. Beide Aufnahmen liegen 9 Minuten auseinander, so daß merkliche Veränderungen in der Zwischenzeit nicht zu befürchten sind.

Was die scheinbare Struktur der kleinen Calciumflockeln angeht, so erscheinen dieselben meistens rundlich, mit Durchmessern von weniger als eine bis zu mehreren Bogensekunden. Sie sind durch relativ dunkle Zwischenräume voneinander getrennt, ganz ähnlich wie die hellen Körner der Photosphäre. In diesen dunkeln Zwischenräumen ist der Calciumdampf offenbar schwächer leuchtend, jedoch nicht ganz abwesend. Die Gipfel der Dampfsäulen, aus denen die Flockeln eigentlich bestehen, liegen nach *Hales* Ansicht in der Schicht der H_2 und K_2. Bei der Vergleichung der ersten und dritten Aufnahme vom 22. September 1903 fällt es auf, daß die Aufnahme in der niedrigen H_1-Schicht nur schwache Andeutungen von den zahllosen Dampfsäulen (Flockeln) gibt, die auf der Aufnahme der H_2-Schicht so ausgeprägt sind. Der Grund liegt nach *Hale* darin, daß die Kontrastwirkungen in Aufnahmen der H_1, die nur von Variationen der Absorption dieser niedrigen Schicht abhängen, viel geringer sein müssen als diejenigen in Aufnahmen der H_2- und H_3-Schicht. Letztere nämlich werden bewirkt durch die Veränderlichkeit der Intensität der dunkeln H_3-Linie und der hellen H_2-Linie, von denen besonders die letztere großen Schwankungen von Punkt zu Punkt der Sonnenoberfläche unterliegt. Über der Penumbra der Sonnenflecken zum Beispiel fehlt H_2 gewöhnlich, während K_3 dort hell auftritt, und eruptive Erscheinungen in der Umgebung von Sonnenflecken sind öfters in Aufnahmen der tiefen K_1-Schicht unsichtbar, treten aber mehr und mehr zum Vorschein, je mehr der zweite Spalt der Mitte des K-Randes genähert wird. Dasselbe gilt für die Flockeln und Wolken. Letztere bieten gute Kontraste in den höheren Teilen der K_1-Schicht, welche jedoch in den tieferen Regionen fast ganz verschwinden. Die wahrscheinlich tiefer als die großen Wolken liegenden kleinen Flockeln zeigen in K_1-Aufnahmen

geringe Kontraste infolge geringer Helligkeit, jedoch sehr starke, wenn der Spalt K_2 und K_3 umfaßt.

Ein sehr interessantes Phänomen sind noch die dunkeln Calciumflecken, welche zuweilen an Stellen der Sonnenoberfläche auftreten, wo in Wasserstoffaufnahmen dunkle Wasserstofflockeln vorhanden sind. Dunkle Calciumflecken und -Flockeln sind von vornherein zu erwarten in solchen Regionen, wo die K_3-Linie stärker als gewöhnlich auftritt oder K_2 fehlt. *Hale* fand in der Tat auf einigen seiner Aufnahmen unzweifelhafte dunkle

Fig. 41.



Calciumdämpfe über dem großen Sonnenfleck vom Oktober 1903.
Aufnahme in H_2. (Nach Publ. Yerkes Obs., III, 1.)

Calciumflockeln, die vielleicht der kühlen oberen K_3-Schicht angehören. Da jedoch der Rumford-Spektroheliograph nicht imstande war, die Linie K_3 streng zu isolieren, und die dunklen Flockeln nur mit schwacher Dispersion erschienen, so sind die hieraus gezogenen Schlüsse nicht zweifelfrei. Übrigens hat *Deslandres* einige Jahre später die dunkeln Calciumflockeln und die K_3-Schicht einer eingehenden Untersuchung unterzogen, auf welche wir nachher zurückkommen werden.

Die vorstehenden Ergebnisse der Untersuchungen *Hales* werden von den Forschungen *Deslandres'* in vielen Punkten ergänzt und kritisch be-

leuchtet. *Deslandres* führt zunächst den strengen Nachweis, daß die hellen Calciumflecken und -Flockeln nebst ihren weniger leuchtenden Zwischenräumen wirklich die Chromosphäre als Ganzes vorstellen. Daß dies in der Tat der Fall ist, ergibt sich daraus, daß die hellen Calciumlinien, welche mit kräftigen Spektroskopen auf der Sonnenscheibe wahrgenommen werden (nämlich dort, wo sich Flockeln befinden), mit den entsprechenden hellen Linien der Chromosphäre am äußeren Rande der Sonne genau koinzidieren. Wie schon bemerkt, vertrat *Deslandres* auch zuerst die Ansicht, daß die Calciumaufnahmen der Sonne nicht ein Bild der Fackeln, also der Photosphäre oder der eigentlichen Oberfläche des sichtbaren Sonnenkörpers darstellen, sondern der Chromosphäre, wie denn auch in der Tat die Calciumbilder einen etwas größeren Durchmesser haben als die direkt photographierte Sonnenscheibe.

Die genauere Untersuchung der spektralen Eigenschaften der Sonnenatmosphäre, speziell der Chromosphäre, führt zu dem Ergebnis, daß das Licht, welches dieselbe aussendet, weniger durch die Temperaturverhältnisse als durch elektrische Vorgänge bedingt ist. *Deslandres* macht auf Grund dieser Anschauung auf die Analogie zwischen den solaren und terrestrischen Erscheinungen aufmerksam. Ebenso wie auf der Erde sind auch auf der Sonne die elektrischen Phänomene, für deren Intensität die Intensität des ausgestrahlten Lichtes ein Maß ist, über den erhöhten Stellen der Oberfläche (den Fackeln) intensiver als über den anderen Punkten. Die Photosphäre und die tiefsten, ihr zunächst liegenden Schichten der Sonnenatmosphäre sowie die Corona finden auf der Erde keine Analoga, dagegen ist die Chromosphäre in sehr vielen Beziehungen ein Gegenstück zur Erdatmosphäre. Ähnlichkeiten zwischen beiden Gebilden werden wir später noch kennen lernen.

Während die großen Calciumwolken eine deutliche Abhängigkeit von der Sonnenfleckenperiode zeigen, indem ihre Häufigkeit und ihre durchschnittlichen heliographischen Breiten ganz analog den Sonnenflecken wechseln, sind die Flockeln, wenigstens soweit unsere bisherige Kenntnis reicht, unabhängig davon, da sie, wie *Deslandres* zuerst nachgewiesen hat, während einer ganzen Fleckenperiode stets auf der ganzen sichtbaren Sonnenhemisphäre, vom Äquator bis zu den Polen, vorhanden waren. Dieses Resultat wurde anfangs von *Hale* und *Evershed* bestritten, da ihre Aufnahmen in den Jahren 1893 und 1894 (Fleckenmaximum) an den Polen keine Flockeln zeigten. *Deslandres* bemerkt zu dieser eigentümlichen Differenz, daß der Grund in der Verschiedenheit der angewandten Dispersionen liege; *Hale* benutzte auf dem Kenwood-Observatorium das Spektrum vierter Ordnung seines großen *Rowland*schen Gitters, *Deslandres* bei gleicher Größe des Fernrohrs eine fünfmal schwächere Dispersion. *Hale* erhielt infolgedessen, indem er den nicht die ganze Linie H oder K voll umfassenden Spalt auf die Mitte desselben einstellte, Bilder, welche ein Gemisch nur der höheren Schichten vorstellen, in denen die Flockeln nur mehr schwach vertreten sind. Für die Erkenntnis der Struktur der ganzen Chromosphäre

in der Linie K sei aber eine schwache Dispersion vorteilhafter, wie auch die Yerkes-Aufnahmen, die mit nur zwei Prismen gemacht sind, bewiesen. Für die Trennung der einzelnen Schichten ist selbstverständlich möglichst starke Dispersion erforderlich. Das permanente Vorhandensein der Flockeln oder des „chromosphärischen Netzes" während einer ganzen Sonnenfleckenperiode spricht mehr wie jedes andere Argument für die Anschauung, daß dieses Netz eine „wohldefinierte Atmosphärenschicht", nämlich die eigentliche Chromosphäre, darstellt. Damit ist natürlich noch nicht entschieden, ob die Gesamtstrahlung der Chromosphäre ebenfalls unabhängig von der Fleckenperiode ist; das Gegenteil ist vielmehr wahrscheinlich.

Deslandres betont ebenso wie *Hale* das Fehlen der tieferen Schichten der Chromosphäre über manchen Sonnenflecken, eine Erscheinung, die am Rande der Sonnenscheibe schon seit langem beobachtet worden war. Auf der Scheibe selbst verrät sich dies durch das Fehlen der Linie K_2 und durch die helle Umkehrung der K_3. Über solchen Sonnenflecken hat also eine starke Reduktion des Calciumdampfes stattgefunden. *Deslandres* knüpft daran die Bemerkung, daß hiermit vielleicht der auffallende Umstand zusammenhänge, daß die Wärmestrahlung der Flecken nur wenig mit der Entfernung vom Zentrum der Scheibe variiert, trotz der bei normalen Verhältnissen anzunehmenden Verschiedenheit der Dicke der von den Strahlen zu durchlaufenden Schichten.

Die Untersuchungen in der Linie K_3 des Calciums hängen so eng mit den Untersuchungen im zentralen Teil der Wasserstofflinien zusammen, daß sie am besten zusammen an einer späteren Stelle behandelt werden.

Untersuchung in den Wasserstofflinien.

Aufnahmen in anderen Linien als den Calciumlinien H und K sind schon frühzeitig von *Deslandres* versucht worden und haben auch zu manchen bemerkenswerten Ergebnissen geführt. Dieselben erfordern jedoch im allgemeinen sehr starke Dispersionen, wie sie damals dem Beobachter noch nicht zur Verfügung standen; aus diesem Grunde sind natürlich die neueren Untersuchungen in Meudon, auf der Yerkes-Sternwarte und auf dem Mount Wilson, die mit ungleich kräftigeren Instrumenten angestellt worden sind, von viel größerem Gewichte.

Wir werden uns deshalb im wesentlichen auf die Betrachtung dieser letzteren beschränken und zunächst die Untersuchungen an den Wasserstofflinien von *Hale* und *Ellerman* mit dem Rumford-Spektroheliographen vornehmen.

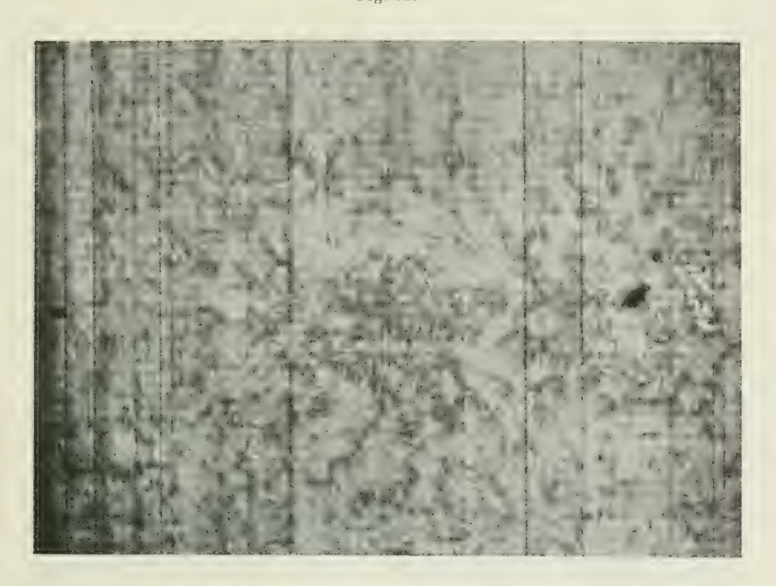
Für Aufnahmen in den dunkeln Linien des Sonnenspektrums wurde die Dispersion dieses Instrumentes, das gewöhnlich mit zwei Prismen versehen war, durch ein Plangitter (7874 Linien auf 1 *cm*) verstärkt. Auf diese Weise konnte allerdings wegen der unzureichenden Größe des Gitters auf einmal nur eine Zone von 6·4 *cm* des 18 *cm* großen Sonnenbildes aufgenommen werden. Die Dispersion war hinreichend groß, um Aufnahmen

mit solchen Linien, wie die des Wasserstoffes, die Linie λ 4226.9 (Ca), λ 4383.7 (Fe) und andere kräftigere Linien, zu machen. Der zweite Spalt war bei diesen Aufnahmen enger als die Breite der Linien. Für schmälere Linien und die Linie K_3 war die Dispersion zu gering.

Die ersten in der Wasserstofflinie Hβ (später auch in Hγ und Hδ) erhaltenen Aufnahmen ergaben nun das bedeutsame Resultat, daß die Struktur der aufgenommenen Regionen in dieser Linie merklich verschieden war von denjenigen in den zur gleichen Zeit gewonnenen Aufnahmen in K_2 oder H_2. An den Stellen der hellen Calciumflockeln traten dunkle Flockeln auf von ähnlicher, aber keineswegs identischer Form. In einem Falle er-



Fig. 42.



Dunkle und helle Wasserstofflockeln.

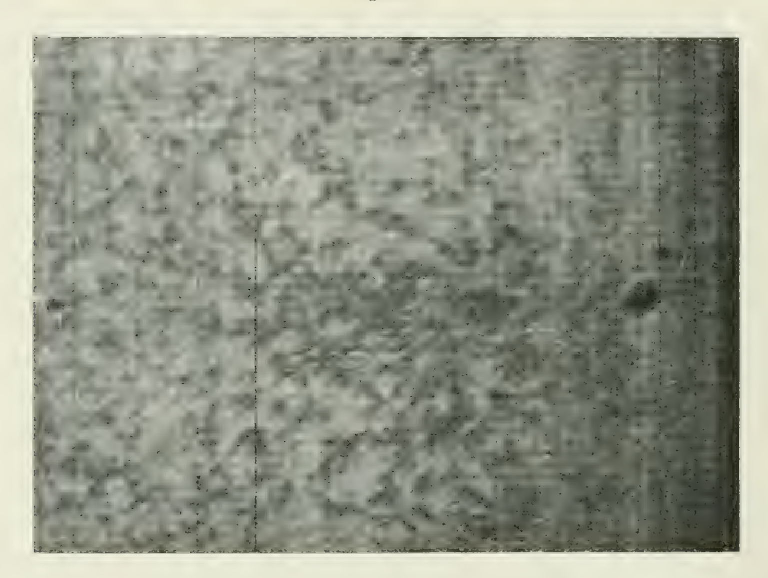
Die Aufnahme ist mit dem Zentrum von *Hγ* gemacht worden. Rechts von der Fleckengruppe sind helle, eruptive Wasserstofflockeln sichtbar. (Nach Publ. Yerkes Obs., III.)

schien in der Nähe eines Sonnenfleckes ein helles Objekt, das auch auf Aufnahmen in der höheren K_2-Schicht gefunden wurde, aber auf einer Photographie in K_1 fehlte. Die weiteren Untersuchungen bestätigten diese ersten Resultate. Die Wasserstofflockeln waren im allgemeinen dunkel, nur zuweilen traten sie in gestörten Gegenden, gewöhnlich in der Umgebung von Sonnenflecken, hell auf. Dieses Verhalten der Wasserstofflockeln korrespondiert durchaus mit dem der betreffenden Wasserstofflinien selbst, die, im allgemeinen dunkel und nach beiden Seiten verbreitert, nur ausnahmsweise ähnlich den Calciumlinien H und K, einfache und doppelte Umkehrungen zeigen. Die hier gegebenen Abbildungen (Fig. 43) zeigen gut die charakteristischen Unterschiede der minutiöseren Struktur der

Wasserstofflockeln gegenüber den Calciumflockeln; wir kommen darauf noch zurück.

Untersuchungen des Randes von Hα mit dem „Spectro-enregistreur des vitesses“ von *Deslandres* ergaben, daß die Breite der Linie gegen den Sonnenrand hin im allgemeinen zunimmt, wie auch schon *Hale* bemerkt hatte, jedoch auch außerdem von Punkt zu Punkt variiert. Im allgemeinen ist Hα da breiter als gewöhnlich, wo auch die Intensität von K_2 des Calciums größer ist. Dieses Verhalten der beiden Linien erklärt die von *Hale* beobachtete Tatsache, daß die Wasserstoff- und Calciumflockeln in den Aufnahmen bezüglich ihrer Helligkeit sich umgekehrt verhalten.


Fig. 43 *a*.



Korrespondenz der dunkeln *Hβ*-Wasserstoff-

Links Aufnahme einer Sonnenregion um 2 Uhr 50 Min. (7. Juli 1903) in der Mitte von *Hβ*, ganzen den hellen Calciumflockeln.

Aus der Betrachtung der Wasserstoffaufnahmen läßt sich sofort ein vorläufiger Schluß auf die Höhe der Schicht, in welcher die Wasserstoffflockeln sich befinden, ziehen. Man bemerkt, daß die auf den Bildern sichtbaren Sonnenflecken von den Wasserstofflockeln stärker überdeckt werden als von den Calciumflockeln; nur der Kern selbst ist ganz schwarz, woraus man auf sehr geringe Mengen leuchtenden Wasserstoffgases über diesem selbst zu schließen hat. Die dunkeln Wasserstofflockeln gehören daher wohl einer höheren Schicht an als die hellen Calciumflockeln. Die hellen Wasserstofflockeln fallen gewöhnlich mit entsprechenden besonders hellen Calciumflockeln zusammen und sind ohne Zweifel eruptiven Charakters. In der Umgebung von Sonnenflecken sind möglicherweise zuweilen auch helle

Wasserstoffflockeln nicht eruptiven Charakters vorhanden. Auf gewisse Wahrnehmungen gestützt, hält *Hale* die ausgedehnteren dunkeln Wasserstoffflockeln für Wasserstoffprotuberanzen, welche sich auf die Sonnenscheibe projizieren und im Stadium der Ruhe sich befinden. Die starke Absorption wird dann hervorgerufen durch die in große Höhen geschleuderten und durch Ausdehnung abgekühlten Wasserstoffmassen. Demnach gehörten die ausgedehnten dunkeln Wasserstofflecken einer sehr hohen Schicht an, während die kleineren Flockeln in der mittleren Chromosphäre schweben.

Vorhin wurde auf den Unterschied der Struktur der Wasserstoffflockeln gegenüber den Calciumflockeln hingewiesen. Während letztere verschwom-

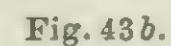
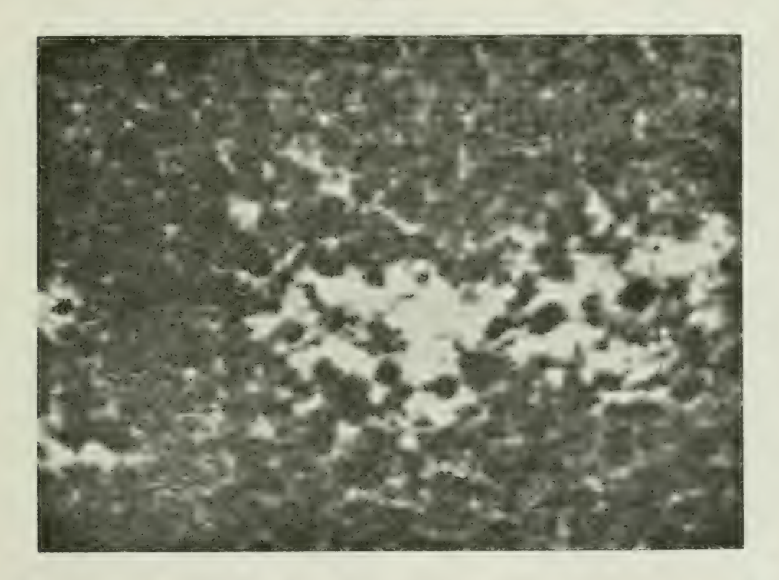


Fig. 43 *b*.

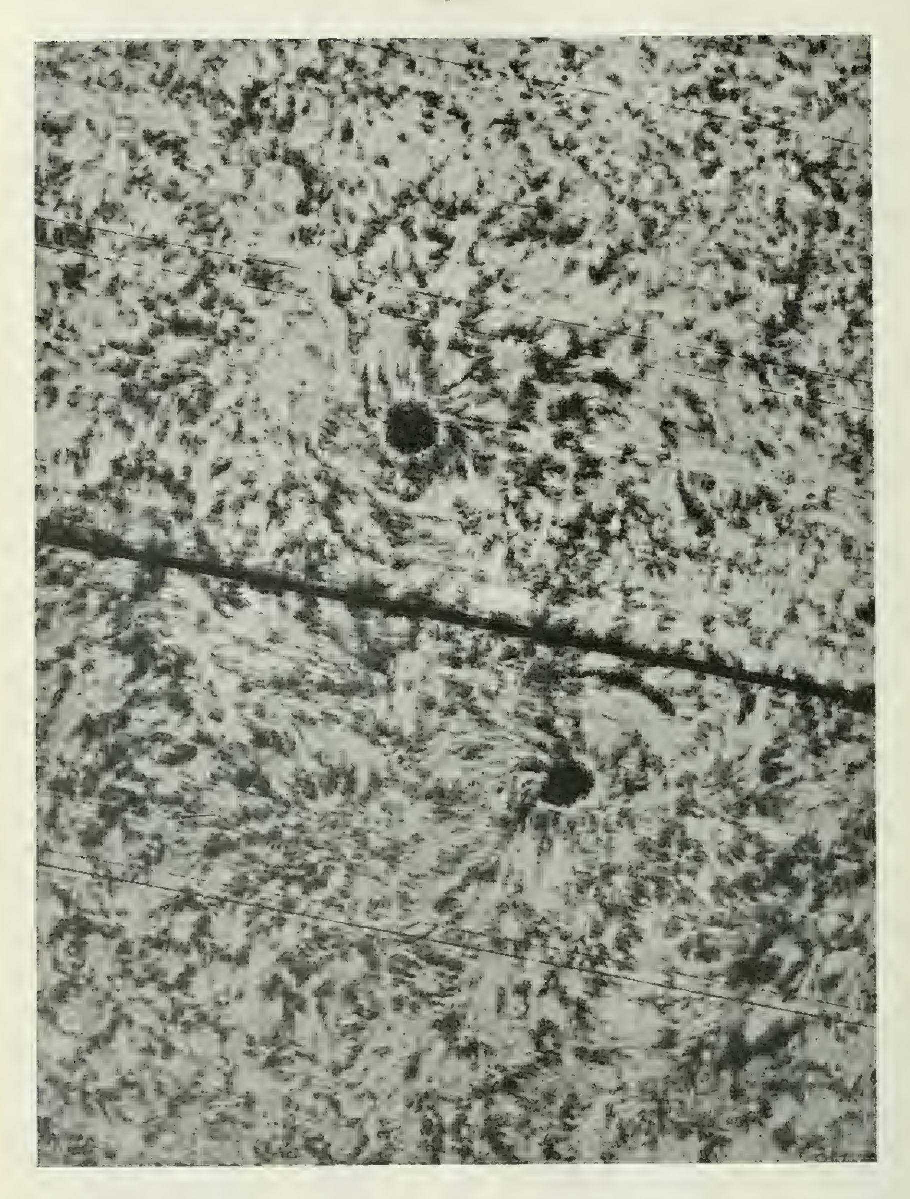


flockeln mit den hellen K_2-Calciumflockeln.

rechts in K_2 um 3 Uhr 57 Min. Die dunkeln Wasserstoffflockeln entsprechen im großen und (Nach Publ. Yerkes Obs., III.)

mene und ganz unregelmäßige Formen aufweisen, sind die ersteren deutlich in Strahlen oder Kurven angeordnet, „ähnlich Eisenfeilspänen in einem Magnetfelde“. Dies waren die ersten Andeutungen eines sehr merkwürdigen Phänomens, das im folgenden nach den Ergebnissen der Untersuchungen *Hales* auf dem Mount Wilson mit dem fünffüßigen Spektroheliographen des Snow-Teleskops beschrieben werden soll. Dieses Phänomen konnte erst mit dem Gebrauch der roten Wasserstofflinie Hα, die früher wegen der photographischen Schwierigkeiten nicht benutzt wurde, klar erkannt werden. Zunächst ergab sich, daß die Zahl und Ausdehnung der hellen Wasserstoffflockeln sehr viel größer in den Hα-Aufnahmen ist als in den Aufnahmen der übrigen Linien. Der Unterschied rührt davon her, daß die

Fig. 44.



Aufnahme einer Sonnenregion in der Wasserstofflinie $H\alpha$ mit dem fünffüßigen Spektroheliographen des Snow-Teleskops am 7. Okt. 1908.

Diese Aufnahme zeigt die Struktur der $H\alpha$-Flockeln und deren wirbelförmige Anordnung in der Umgebung der Sonnenflecken. Der untere Fleck gehört der südlichen, der obere der nördlichen Hemisphäre an; die Rotationsrichtung ist entgegengesetzt. Spaltbreite: 1·7 Ångström. (Nach Annual Report 1908, Mt. Wilson Solar Obs.)

Hα-Linie zum großen Teil einer anderen Schicht des Wasserstoffs angehört als die Linien im Blauen und Violetten. In der Tat geben die Hα-Bilder sowohl bezüglich der dunkeln wie der hellen Wasserstoffflockeln außerordentlich viel mehr und besser markiertes Detail als zum Beispiel die Hδ-Bilder derselben Regionen. Aufnahmen von Protuberanzen, die nacheinander in Hα, Hβ, Hγ und Hδ gewonnen wurden, zeigen eine sehr ausgesprochene Abnahme der Intensität nach dem Violetten zu: Hδ brachte nur die hellsten Teile der Protuberanz zum Vorschein, Hγ und Hβ etwas mehr, Hα lieferte ein sehr helles und detailreiches Bild. Hδ gibt nur die mittleren, seltener die höheren Schichten der Chromosphäre und nur die unteren Teile der hellen Protuberanzen hinreichend deutlich, Hα dagegen auch die höheren Schichten. Weiter ergab sich, daß dunkle Hδ-Flockeln auf den Hα-Aufnahmen zuweilen durch helle Flockeln oder durch neutralen Raum ersetzt sind. Diese Tatsache erinnert sehr an das Verhalten einer gewissen Klasse von Sternen, in deren Spektrum die brechbareren Wasserstofflinien dunkel, dagegen die weniger brechbaren hell auftreten. Das merkwürdigste Resultat war aber das unzweifelhafte Auftreten von ungeheuren Wasserstoffwirbeln um Sonnenflecken herum als Zentrum. Die Sonnenflecken erscheinen auf den Aufnahmen als Attraktionszentra, welche den Wasserstoff der Sonnenatmosphäre in gewaltigen Spiralen zu sich hinziehen. Die Ausdehnung dieser Wasserstoffzyklone ist zuweilen enorm, in einem Falle betrug die Ausdehnung in Breite 35° und in Länge 50° (heliozentrisch und nahe dem Äquator der Sonne). Nahe der Mitte dieses Zyklons befand sich eine kleine Sonnenfleckengruppe. H_2-Aufnahmen ergaben das Vorhandensein einer großen Calciumwolke über der Gruppe, die, abgesehen von ihrer gewaltigen Ausdehnung, keine auffälligen Erscheinungen, insbesondere keine wirbelförmige Anordnung, zeigte. Die Vergleichung von Wasserstoffaufnahmen derselben Regionen zu verschiedenen Zeiten ergab wirbelförmige Bewegungen, deren Richtung im allgemeinen auf der nördlichen Hemisphäre entgegengesetzt der auf der südlichen ist.

Die Bewegung in einem solchen Zyklon veranschaulicht sehr deutlich eine Serie von Aufnahmen (29. Mai bis 3. Juni 1908), von welcher wir einige Proben geben (Fig. 45). Man sieht darauf, wie eine große, dunkle Wasserstoffflockel allmählich von der wirbelnden Bewegung ergriffen und teilweise in den Sonnenfleck hineingezogen wird. Dieselbe war am 5. Juni ganz verschwunden. Das Ostende war am 27. Mai als Protuberanz von 25 Bogensekunden Höhe am Sonnenrande sichtbar gewesen, woraus ein Schluß auf die Höhe dieser Flockeln gezogen werden kann. Als Maximalgeschwindigkeit der Bewegung in diesem Wirbel ergaben vergleichende Messungen rund 100 *km* in der Sekunde, ein Wert, der wenigstens die Größenordnung der wirklichen Geschwindigkeit wiedergeben mag. Während der Zeit der Bewegungen der großen Wasserstoffflockel blieben die kleinen Flockeln in der Nähe der Fleckengruppe in nahe unveränderter Lage, wahrscheinlich weil sie einer anderen Höhenschicht angehörten. Diese hier beschriebene Beobachtungsserie ist das einzige Beispiel rapider Bewegungen gegen die Flecken hin, das

Fig. 45 *a*.

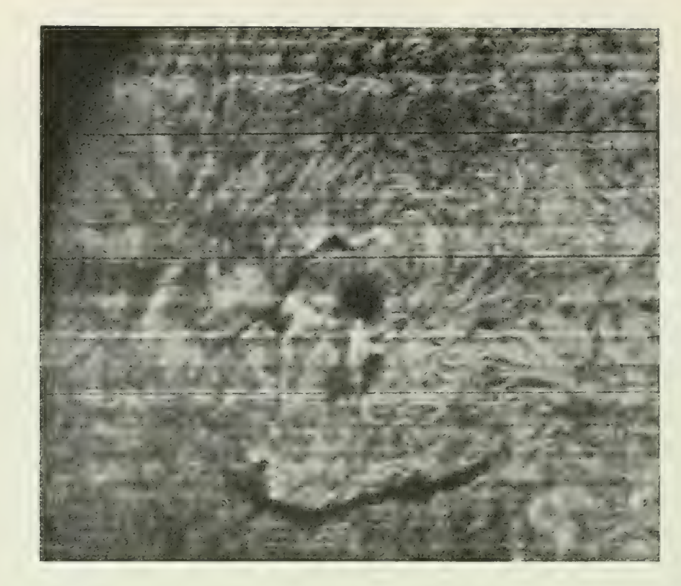
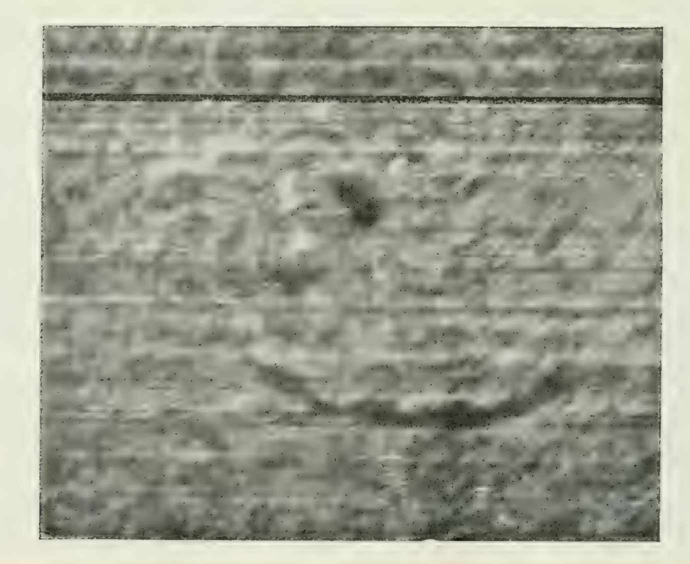


Fig. 45 *b*.



Sonnenfleck und Wasserstoff-($H\alpha$) Flockeln, nach Aufnahmen von 1908, der Bilder: links oben und unten

Die große dunkle Wasserstoffmasse unterhalb des Flecks wird in die Wirbelbewegung um den Fleck

bis jetzt beobachtet worden ist, und scheint daher einen exzeptionellen Fall zu betreffen. Was die relative Lage der den Wirbeln entsprechenden Chromo-

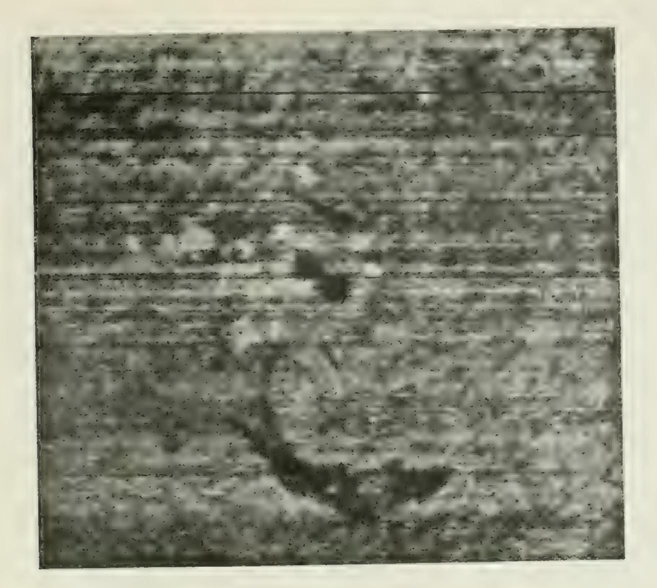


Fig. 45 *c*.

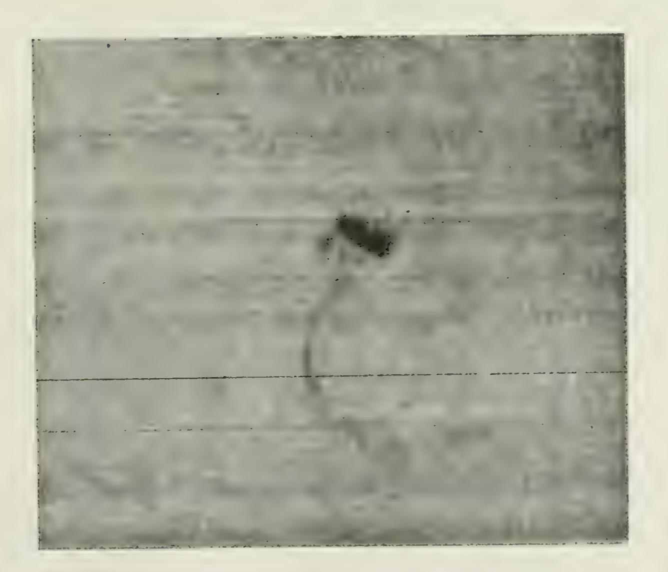


Fig. 45 *d*.

Mai 29, Juni 2, Juni 3, 5 Uhr 14 Min. und 5 Uhr 22 Min. p. m. Reihenfolge rechts oben und unten.

teilweise hineingezogen und von dem Fleck gleichsam verschlungen. (Nach Contr. Mt. Wilson Solar Obs.)

sphärenschicht anbetrifft, so beleuchtet diese eine kurze Bemerkung *Hales* im Jahresbericht 1909 des Mount Wilson-Observatoriums. Danach erscheint

die Wirbelstruktur am besten in den äußeren Teilen der Linie Hα, sowie auch noch gut in Hβ, während in Hγ das meiste Detail nicht mehr zutage tritt. Auch die später noch besprochenen Forschungen *Deslandres*' geben wichtige Aufschlüsse über diese Frage.

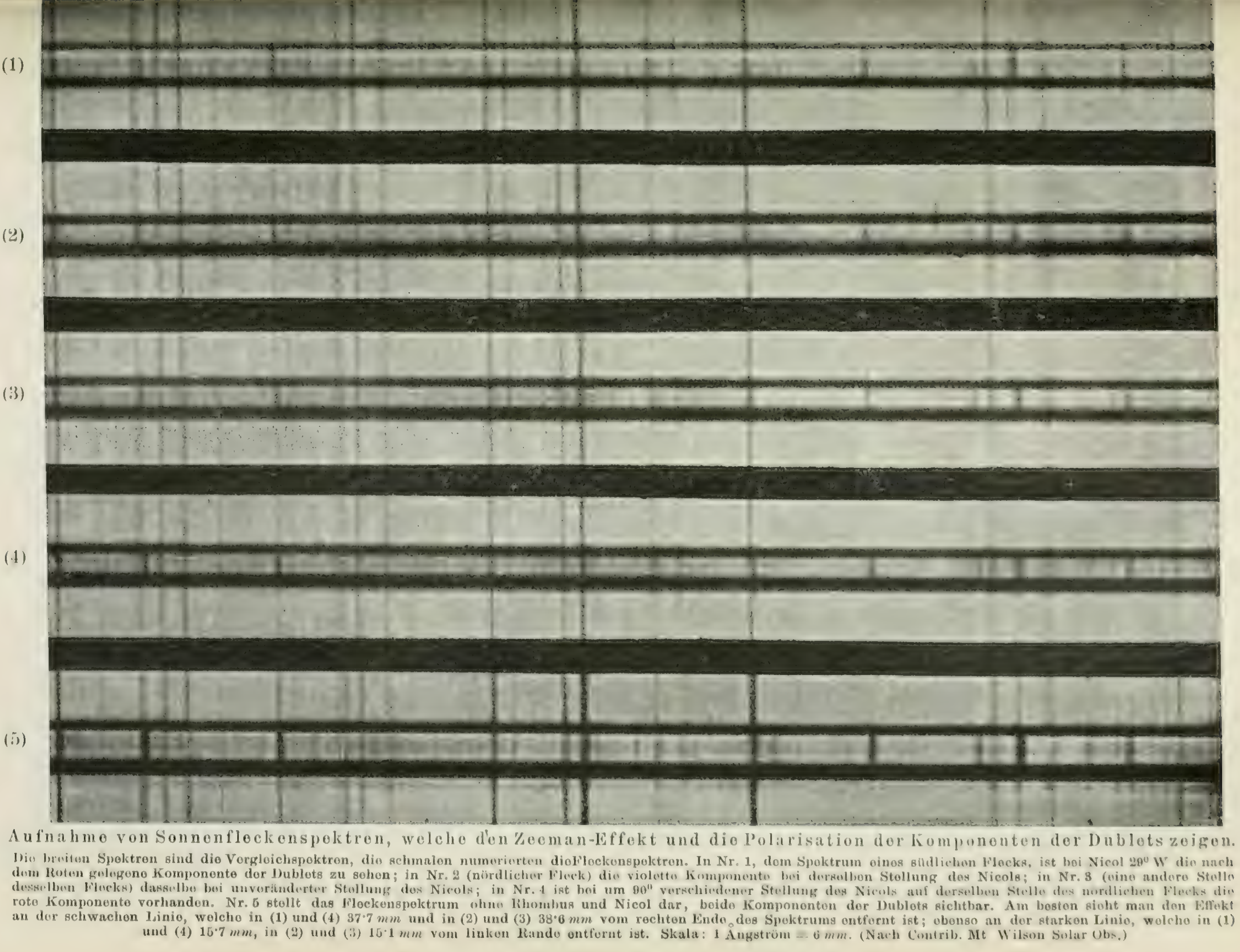
Die von ihm beobachteten Wirbelbewegungen in der Umgebung von Sonnenflecken brachten *Hale* auf die Vermutung, daß sie die Ursache kräftiger Magnetfelder sein könnten, da bekanntlich die schnelle Umdrehungsbewegung elektrisch geladener Körper ein Magnetfeld erzeugt, dessen Kraftlinien senkrecht zur Ebene der Bewegung stehen. Das Vorhandensein eines Magnetfeldes, das nur das Überwiegen positiv oder negativ geladener Ionen in dem Wirbel zur Voraussetzung hat, müßte sich durch das Auftreten von verdoppelten (bzw. verdrei- oder vervierfachten) Linien, oder bei nicht hinreichender Stärke des Magnetfeldes bzw. bei zu schwacher Dispersion durch das Auftreten von verbreiterten Linien in Sonnenfleckenspektren (Zeeman-Effekt) verraten, welche den umgekehrten Linien ähnlich erscheinen, aber von echten Umkehrungen sich durch eine gleich zu erörternde Eigenschaft unterscheiden. In der Tat waren solche Verdoppelungen schon früher von *Young* und *Mitchell* visuell und von *Hale* mit dem Tower-Teleskop und dem 30füßigen Spektrographen photographisch beobachtet worden, und es galt nun festzustellen, ob die Komponenten der verdoppelten Linien in entgegengesetzter Richtung zirkular polarisiert sind, was notwendig der Fall sein muß bei Vorhandensein des normalen Zeeman-Effektes. Schon bald bestätigte sich die Vermutung *Hales* auf glänzende Weise. Den Forschungen gingen vorauf und parallel umfangreiche Vorarbeiten über die Spektra einiger der für Sonnenflecke besonders charakteristischen Metalle, im elektrischen Bogen, im Funken und in der Flamme, und deren Verhalten bei reduzierter Temperatur, welche das Verhalten der betreffenden Metallinien in den Fleckenspektren als von der Erniedrigung der Temperatur in den Sonnenflecken bedingt offenbarten. Diese Untersuchungen seien indessen hier nur erwähnt.

Hale befolgte folgende Methode zur Entdeckung etwaiger Polarisation der Komponenten der verdoppelten Linien in dem Fleckenspektrum; benutzt wurde dazu das Tower-Teleskop, das ein Sonnenbild von 17 *cm* Durchmesser liefert, mit dem unterirdischen Spektrographen von 30 Fuß Brennweite. Auf den Spalt wurde ein Fresnelscher Rhombus (zur Verwandlung des zirkular polarisierten Lichtes in planpolarisiertes) und ein Nicolprisma (zur Erkennung des planpolarisierten Lichtes) befestigt, durch welche die Sonnenstrahlen hindurchgehen mußten. War nun die Verdoppelung der Linien in Sonnenfleckenspektren tatsächlich dem Zeeman-Effekt zuzuschreiben, so mußte sich dies durch die Polarisation der Komponenten und einen Phasenunterschied von 90° zeigen, das heißt, wenn bei einer bestimmten Stellung des Nicols die eine Komponente in ihrer größten Helligkeit erschien, dann mußte die andere im Minimum ihrer Helligkeit sich befinden, bei einer Drehung des Nicols um 90° mußte das Umgekehrte der Fall sein und in den dazwischenliegenden Lagen beide Kom-

ponenten mit einer bestimmten mittleren Helligkeit erscheinen. Vollständige Extinktion der Komponenten ist nur in dem einen Falle möglich, wenn die Kraftlinien genau parallel der Gesichtslinie verlaufen. Der Einfluß der von den Reflexionen an den Spiegeln des Tower-Teleskopes herrührenden elliptischen Polarisation der Sonnenstrahlen wurde durch passende Stellung des Rhombus eliminiert. Der Spalt war bei den Aufnahmen so weit verdeckt, daß nur das Licht von dem Sonnenfleck hindurchgehen konnte; als Vergleichsspektrum diente das Spektrum einer Stelle der Sonnenscheibe in der Nähe des Flecks, aber außerhalb der gestörten Region, deren Licht zur Eliminierung etwaiger Einflüsse des Nicols oder Rhombus auf die Spektrallinien ebenfalls durch den Rhombus und das Nicol geleitet wurde. Unter Benutzung des Spektrums dritter Ordnung des Gitters wurden die Aufnahmen in der Region λ 6000—6200 gemacht. Nach einigen Versuchen und nachdem die Stellung des Nicols für den Maximumeffekt ermittelt worden, waren die Aufnahmen von vollem Erfolg gekrönt. Die schwächere Komponente der Doppellinien oder Dublets verschwand in einigen Fällen sogar fast vollständig. Die Kontrollaufnahmen ohne Rhombus und Nicol zeigen beide Komponenten der Dublets. Ein Zweifel an der Zirkularpolarisation der Komponenten der verdoppelten Linien in den Fleckenspektren in entgegengesetzter Richtung war nicht mehr möglich. Nebenbei bemerkt ist der Abstand der Komponenten auf einer vorliegenden Reproduktion solcher Aufnahmen, in denen 1 Ångström = 6 *mm* ist, nicht ganz 1 *mm*, woraus ein Schluß auf die Stärke des Magnetfeldes gezogen werden kann, da von dieser der Abstand der Komponenten abhängt. Auch die im Laboratorium schon von *Zeeman* festgestellte Tatsache, daß die Trennung der Komponenten für verschiedene Linien sehr verschieden ist, wurde hier beobachtet. Als strenger Beweis für die Realität der Beobachtung kann endlich der Umstand angesehen werden, daß die gleichzeitig auf den Aufnahmen sichtbaren terrestrischen (von der Erdatmosphäre herrührenden) Linien keine Verschiebungen infolge der Drehung des Nicols verraten. Endlich zeigten auch drei daraufhin untersuchte Linien des Cyanbandes bei λ 3883, das im Fleckenspektrum bei zwei um 90° verschiedenen Stellungen des Nicols und in der 4. Ordnung aufgenommen wurde, keine merklichen Verschiebungen. Die Linien der Bänder unterliegen nämlich nach den bisherigen Erfahrungen nicht dem Zeeman-Effekt. Im allgemeinen, mit wenigen Ausnahmen, nahm die Größe der Verschiebung infolge der Drehung des Nicols vom roten Ende des Spektrums nach dem violetten zu ab. Die Zahl der für die im folgenden zu besprechenden Untersuchungen zur Verfügung stehenden Aufnahmen mit Polarisationsapparat betrug schon über 200. Die hierbei sich ergebenden Tatsachen sind ebensoviele Beweise für die Richtigkeit der Annahme des Zeeman-Effektes in den Sonnenflecken, das heißt starker magnetischen Felder in denselben.

Es ist bekannt, daß der Drehungssinn bei der Zirkularpolarisation für die beiden Komponenten der Dublets sich umkehrt, wenn die Richtung der Drehung des elektromagnetischen Stromes, den das Magnetfeld erzeugt,

sich umkehrt, daß sich also in diesem Falle die Sichtbarkeitsbedingungen für die beiden Komponenten der Dublets gerade umkehren müssen. Da die Drehungsrichtung in den Sonnenwirbeln spektroheliographisch erkannt werden kann, so war es möglich, auch diese Bedingung zu prüfen. Im allgemeinen zeigen die Wirbel der Nordhemisphäre der Sonne entgegengesetzten Drehungssinn wie die der Südhemisphäre — die Wirbel der Erdatmosphäre haben dieselbe Eigentümlichkeit, die mit der Rotation des betreffenden Himmelskörpers zusammenhängt — dem entsprechend ist in der beigegebenen Abbildung (Fig. 46, Nr. 1) dem Spektrum eines südlichen, im Sinne des Uhrzeigers rotierenden Flecks (bzw. des ihn umgebenden Wirbels), nur die nach dem Roten liegende Komponente der Dublets sichtbar, während in Nr. 2, dem Spektrum eines nördlichen und in entgegengesetzter Richtung rotierenden Flecks, bei derselben Stellung des Nicols und des Rhombus nur die nach dem Violetten liegenden Komponenten erscheinen. Diese Aufnahmen waren an dem westlichen Rande des nördlichen Flecks gemacht worden. Dasselbe Resultat ergab sich für den östlichen Rand desselben Flecks (Fig. 46, Nr. 4) der Tafel gilt für den östlichen Rand des nördlichen Flecks mit um 90° gedrehtem Nicol, muß also nunmehr mit Nr. 1 übereinstimmen, was auch der Fall ist. *Hale* begnügte sich nicht hiermit, sondern untersuchte weiter, ob auch der andere Teil des Zeeman-Effektes, Planpolarisation bei Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien des Magnetfeldes, wobei die Linien dreifach, als sogenannte Triplets, auftreten, in den Sonnenflecken, welche nicht nahe der Mitte der Sonnenscheibe sich befinden, wahrzunehmen ist. Beim normalen Zeemanphänomen ist die Schwingungsebene der mittleren Komponente parallel, die der beiden äußeren Komponenten senkrecht zu den Kraftlinien; stets steht die Polarisationsebene der beiden äußeren Komponenten senkrecht auf derjenigen der inneren. Es muß hier eingeschaltet werden, daß die Regel, daß die Spektrallinien bei Beobachtung in Richtung der Kraftlinien circumpolarisiert sind und verdoppelt, dagegen bei Beobachtung in der Richtung senkrecht zu den Kraftlinien planpolarisiert und als Triplets erscheinen, nur für das normale Zeemanphänomen gilt, für einige Linien z. B. tritt in dem zweiten Falle Vervierfachung mit sehr engem Abstand in jedem Komponentenpaar ein, andere Linien wiederum erscheinen in dem ersten Falle als Triplets usw. So hat auch *Hale* in den Sonnenfleckenspektren gewisse Linien stets als Triplets beobachtet, auch wenn die Flecken nahe dem Zentrum der Sonnenscheibe waren. Andrerseits ist in den verdoppelten Linien niemals die mittlere Komponente, auch bei einiger Entfernung von der Sonnenmitte, gesehen worden. Um diesen letzteren Punkt zu untersuchen, sind Aufnahmen eines Flecks nahe dem Sonnenrande gemacht worden, wobei wegen der zu untersuchenden Planpolarisation das Nicol allein benutzt wurde. Eine Aufnahme vom 14. September 1908 zeigt in der Tat bei den entsprechenden Stellungen des Nicols deutlich bei einem Triplet (λ 5436·80) das Fehlen der äußeren Komponenten und gleichzeitiges Vorhandensein der mittleren, beziehungsweise umgekehrt das Fehlen der mittleren Komponente



Aufnahme von Sonnenfleckenspektren, welche den Zeeman-Effekt und die Polarisation der Komponenten der Dublets zeigen.

Die breiten Spektren sind die Vergleichspektren, die schmalen numerierten dieFleckenspektren. In Nr. 1, dem Spektrum eines südlichen Flecks, ist bei Nicol 29° W die nach dem Roten gelegene Komponente der Dublets zu sehen; in Nr. 2 (nördlicher Fleck) die violette Komponente bei derselben Stellung des Nicols; in Nr. 3 (eine andere Stelle desselben Flecks) dasselbe bei unveränderter Stellung des Nicols; in Nr. 4 ist bei um 90° verschiedener Stellung des Nicols auf derselben Stelle des nördlichen Flecks die rote Komponente vorhanden. Nr. 5 stellt das Fleckenspektrum ohne Rhombus und Nicol dar, beide Komponenten der Dublets sichtbar. Am besten sieht man den Effekt an der schwachen Linie, welche in (1) und (4) 37·7 *mm* und in (2) und (3) 38·6 *mm* vom rechten Ende des Spektrums entfernt ist; ebenso an der starken Linie, welche in (1) und (4) 15·7 *mm*, in (2) und (3) 15·1 *mm* vom linken Rande entfernt ist. Skala: 1 Ångström = 6 *mm*. (Nach Contrib. Mt Wilson Solar Obs.)

und das Auftreten der beiden äußeren. Es war zunächst nicht möglich, weitere Beobachtungen in dieser Richtung anzustellen, da die kurze Zeit der Randnähe eines hinreichend großen Flecks mit günstiger Witterung zusammenfallen muß.

Vergleichende Messungen an Dublets im Laboratorium bei möglichst gleichen instrumentellen Bedingungen, wie sie bei den Sonnenbeobachtungen vorhanden waren und unter Benutzung eines Magnetfeldes von etwa 15000 beziehungsweise 12500 Gauss und des Funkenspektrums des Eisens, des Titans und anderer in den Sonnenflecken beobachteten Metalle, ergaben zunächst für Eisen eine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen an den Sonnenflecken: im Mittel wurde aus der durchschnittlichen Trennung der Fleckendublets für die Stärke des Magnetfeldes in den Sonnenflecken im Verhältnis zu dem im Laboratorium angewandten das Verhältnis 1:5·1 gefunden, das für die vier gemessenen Dublets nur zwischen 1:4·9 und 1:5·3 schwankt. Daraus ergibt sich für die Stärke des Magnetfeldes in den Sonnenflecken im Mittel 2900 Gauss. Dagegen war im Falle der Titanium-Dublets die Übereinstimmung viel weniger befriedigend. Eine der untersuchten Linien (λ 6064·85) erscheint in einigen Fleckenaufnahmen als Triplet; andere Dublets des Titaniums sind viel weniger weit getrennt, als nach dem Verhältnis der Stärke der Magnetfelder, wie es aus den Messungen an den Eisenlinien folgt, zu erwarten wäre. Die Trennung der Komponenten in λ 6064·85 und λ 6303·98 stimmt in beiden Fällen gut miteinander überein. Das verschiedene Verhalten der Linien hängt offenbar von der Verteilung der betreffenden Dämpfe in der Sonnenatmosphäre sowie von dem Absorptionskoeffizienten der betreffenden gemessenen Linie ab. In dieser Beziehung ist das früher beschriebene Verhalten der Wasserstofflinien sehr instruktiv, von welchen die Hα-Linie eine bedeutend höhere Schicht des Wasserstoffs in der Sonnenatmosphäre repräsentiert als die blauen und violetten Linien. In einem solchen Falle können also die verschiedenen Linien des Titaniums verschieden hohen Schichten des absorbierenden Dampfes entsprechen, die nicht alle in gleicher Weise der Wirkung des Magnetfeldes unterliegen. Nun ist tatsächlich nach Untersuchungen von *Jewell* an zahlreichen Photogrammen des Flashspektrums die Höhe, welche der Titaniumdampf in der Sonnenatmosphäre erreicht, eine viel bedeutendere als die des Eisen-, des Chrom-, des Mangan- und des Vanadiumdampfes. Gleiche Verhältnisse für die Sonnenflecken vorausgesetzt, muß dann also das Maximum des Zeeman-Effektes für Titanium die gleiche Stärke des Magnetfeldes ergeben wie für Eisen, während aus manchen Linien des ersteren, die höheren Schichten der Atmosphäre entsprechen, eine geringere Stärke des Magnetfeldes folgt, wenn schnelle Abnahme derselben mit zunehmender Höhe vorausgesetzt werden darf, wie es tatsächlich, dem Verhalten gewisser Metallinien nach zu urteilen, der Fall zu sein scheint. Immerhin bleibt aber noch mancher Zweifel und manche Unsicherheit bestehen. Nebenbei bemerkt, bietet sich hier vielleicht ein neuer Weg zur Bestimmung der Chromosphärenschichten, welchen die betreffenden Sonnenfleckenlinien angehören.

Aus den Messungen von acht Dublets des Chromdampfes ergibt sich eine mittlere Stärke von 2600 Gauss des Magnetfeldes in den Sonnenflecken. Auf die weiteren sehr interessanten Einzelheiten der Untersuchung, die sich auf das Engerwerden der Dublets mit abnehmender Wellenlänge und das Verhalten der sogenannten „enhanced“ Linien *Lockyers* (im Funkenspektrum verstärkt auftretende Linien) beziehen, kann hier nicht eingegangen werden. Aus der bekannten Richtung der Drehung in den Sonnenwirbeln und der Lage der Kraftlinien in Verbindung mit Vergleichsversuchen im Laboratorium ergab sich, daß die Ladung der Teilchen, durch deren Bewegung das Magnetfeld hervorgebracht wird, negativ sein müsse; die Quelle dieser Ladung ist wohl in der Chromosphäre und der Photosphäre zu suchen. Eine Überschlagsrechnung mit plausibeln Annahmen über Druck, Geschwindigkeit der Bewegung, Größe des Wirbels usw. ergab jedoch nicht mit Sicherheit die Möglichkeit, daß auf der Sonne magnetische Felder von der oben erhaltenen Stärke existieren.

Die wahrscheinliche schnelle Abnahme der Stärke der Magnetfelder in den Sonnenflecken mit zunehmender Höhe über der Sonnenoberfläche (schon in den oberen Schichten der Chromosphäre scheint sie nur noch gering zu sein), läßt es nach *Hale* wenig aussichtsvoll erscheinen, die Ursache der großen terrestrischen magnetischen Störungen in den Sonnenwirbeln zu suchen: deren Quelle seien wahrscheinlicher die mit dem Spektroheliographen nachgewiesenen Eruptionen in der Umgebung der Flecken.

Hale macht übrigens ausdrücklich auf die schwachen Punkte seiner Beweisführung aufmerksam; diese sind: das Fehlen der mittleren Komponente in den magnetisierten Linien, außer wenn der Fleck sehr nahe dem Sonnenrande sich befindet — diese Schwierigkeit ist indessen sehr bald behoben worden, nachdem *King* festgestellt hat, daß die betreffenden Linien, soweit sie untersucht werden konnten, senkrecht zur Richtung der Kraftlinien gesehen, vielfach sind, mithin nicht das normale Zeeman-Phänomen darbieten, und daß die Distanz eines jeden Komponentenpaares zu eng ist, um eine Trennung in den Sonnenflecken möglich zu machen; ferner das Fehlen eines schlüssigen Beweises der Ursache der unvollkommenen numerischen Übereinstimmung der Laboratoriumsversuche über den Zeemann-Effekt mit den Beobachtungen an den Sonnenflecken, weiter die scheinbare Gleichheit der Stärke der Magnetfelder in den verschiedenen untersuchten Sonnenflecken, endlich die Schwierigkeit der Erklärung der beobachteten Stärke der Felder und ihrer Veränderlichkeit mit der Schicht. Es kann aber trotzdem um so weniger an der reellen Existenz von Magnetfeldern in Sonnenflecken gezweifelt werden, als *Hale* in seinem letzten Jahresbericht anzeigt, daß nunmehr alle charakteristischen Erscheinungen des Zeeman-Effektes festgestellt worden seien.

Untersuchungen von Deslandres in der Linie K_3, dem zentralen Teil der Wasserstofflinie $H\alpha$. Bewegungen in den Calciumdämpfen.

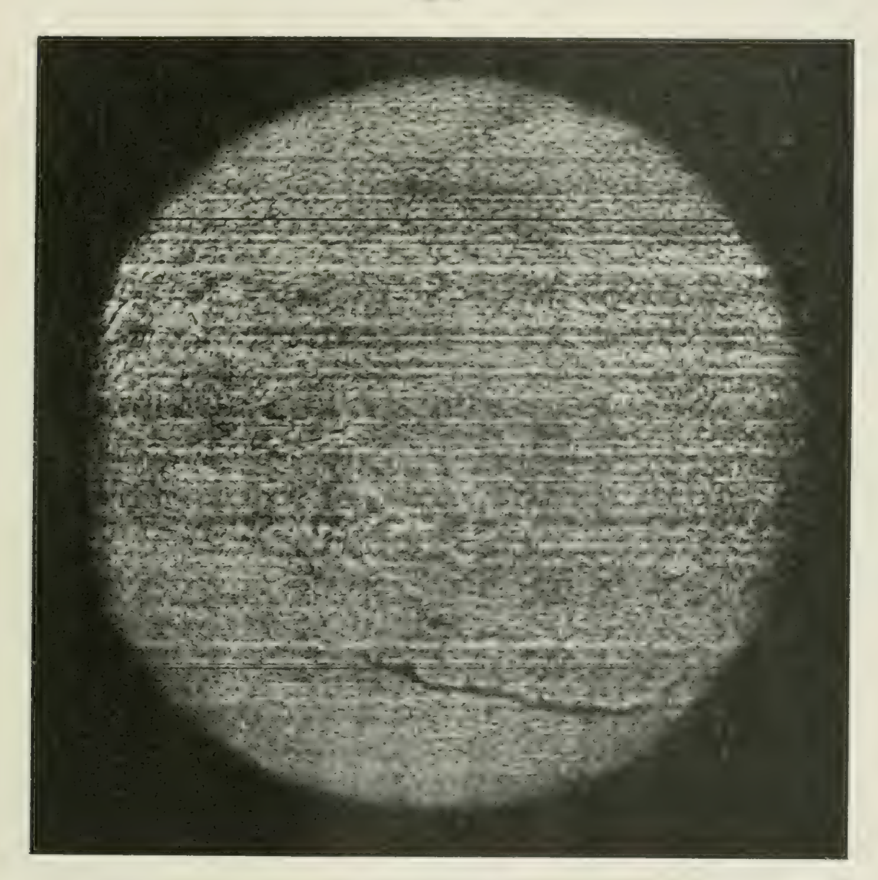
Die vorhin besprochenen *Hale*schen Untersuchungen über die Bewegung des Wasserstoffs in der Umgebung der Flecken werden von *Deslandres*

in den Comptes rendus besprochen. Aus dieser Besprechung ist folgendes hervorzuheben: Auf den wegen stärkerer Dispersion (Spektralapparat von 14 *m* mit 3 Spalten) reineren Hα-Bildern des Meudoner Observatoriums ist der zyklonale Charakter der Bewegungen in der Nachbarschaft von Sonnenflecken ebenfalls zuweilen sichtbar, aber durchaus nicht als Regel; im allgemeinen ist der Eindruck vielmehr einfach der „einer beweglichen Flüssigkeit um ein Loch". Das öftere Fehlen einer Drehbewegung bei den Zyklonen der Sonne hänge mit der langsamen Rotation derselben zusammen. Diese Ansicht *Deslandres'* scheint jedoch durch die späteren Beobachtungsergebnisse nicht bestätigt zu sein, indem z. B. auch Aufnahmen von *Fox* und *Abetti* mit dem Rumford-Spektroheliographen um mehrere Flecken wieder deutlich die Wirbelstruktur zeigen. *Deslandres* weist weiter darauf hin, daß die amerikanischen Wasserstoffbilder, da die ganze Wasserstofflinie bei den Aufnahmen benutzt wurde, ein Gemisch von mehreren Schichten vorstellen. Seine Aufnahmen mit dem Zentrum derselben allein weichen wesentlich von jenen ab und stimmen mehr mit den K_3-Aufnahmen überein. Wir kommen damit zur dritten Etappe der heliographischen Forschungen, den *Deslandres*schen Untersuchungen in der K_3-Linie und dem zentralen Teil der Wasserstofflinie Hα, welche einen interessanten Einblick in die Konstitution der obersten Schicht der Chromosphäre gewähren. Gleichzeitig mögen auch die Ergebnisse der hierauf bezüglichen *Deslandres*schen Arbeiten mit den „spectro-enregistreurs des vitesses", die in vielfachem Zusammenhang mit jenen Untersuchungen stehen, hier in die Betrachtung einbezogen werden.

Aufnahmen mit anderen dunkeln Linien des Sonnenspektrums als Wasserstoff- und Calciumlinien hatte *Deslandres* schon 1894 und dann 1904 vermittelst schwach dispergierender Spektralapparate unternommen. Er benutzte dabei zur Verminderung des Einflusses des kontinuierlichen Spektrums vorzüglich Linien innerhalb der breiten dunkeln Schatten der Calciumlinien H und K, unter anderen Eisen- und Aluminiumlinien, den Kopf der Carbonbande λ 388, die Calciumlinie λ 422 u. a. Man kann aber diesen Aufnahmen gegenüber, welche dieselben hellen Flecken zeigen wie die gewöhnlichen Kaliumbilder, nur in geringerer Ausdehnung, die Vermutung nicht loswerden, daß sie hauptsächlich die tiefsten Schichten des Calciumdampfes repräsentieren, da die schwache Dispersion eine strenge Isolierung der betreffenden Linien nicht gestattete. *Deslandres* ließ sich bei seinen Untersuchungen von dem unzweifelhaft berechtigten Gedanken leiten, daß, wenn das Leuchten der Dämpfe in der Chromosphäre hauptsächlich elektrischer Natur sei, dann alle Dämpfe an ungefähr denselben Stellen der Sonnenoberfläche ihr Intensitätsmaximum zeigen müssen. Noch schwieriger gestaltet sich die Isolierung der K_3-Linie, da diese bei stark schwankender Breite auch noch unmittelbar von der sehr hellen K_2-Linie umgeben ist. In der Tat müssen die Dispersionen für solche Untersuchungen, wenn sie zweifelfreie Resultate liefern sollen, ganz außerordentlich große sein und gleichzeitig eine möglichste Beseitigung des gerade hierfür sehr

gefährlichen diffusen Lichtes in den Apparaten selbst erstrebt werden. Diese Bedingungen erfüllt der von *Deslandres* neuerdings gebaute Spektroheliograph von 14 *m* mit drei Spalten, dessen wir schon Erwähnung taten. Mit diesem Apparat gelang es zum erstenmal, Aufnahmen in dem streng isolierten, dunkeln, zentralen Teil der Calciumlinie K und der Wasserstoff-

Fig. 47.



Aufnahme der Sonne in der Wasserstofflinie *Hα*.

Diese Aufnahme zeigt helle und dunkle Wasserstoffflockeln, insbesondere auch eine große dunkle Wasserstoffflockel auf der südlichen Hemisphäre. (Nach Contrib. Mt. Wilson Solar Obs.)

linie Hα zu erhalten, welche die höchsten und bisher noch unerforschten Schichten der Chromosphäre repräsentieren. In den K_3-Bildern, die den Aufnahmen in der zentralen Hα übrigens, wie zu erwarten, sehr ähnlich sind, da sie wahrscheinlich einer nur wenig höheren Schicht angehören, treten dunkle Calciumflockeln von faseriger Form („filaments“) auf, die in allen heliographischen Breiten vorkommen. Die hellen Calciumflecken

der K_2-Aufnahmen sind in den K_3-Bildern im allgemeinen dieselben, nur wiederum größer, werden aber von jenen dunkeln noch größeren Gebilden umgeben, die aus krummen oder geraden Fasern bestehen. Diese Fasern sind sehr fein und sehr dunkel und manchmal in Spiralen angeordnet. Die Untersuchungen in dem zentralen Teil der Linie $H\alpha$ des Wasserstoffs ergaben das Vorhandensein derselben dunkeln Gebilde von oft beträchtlicher Länge: diese scheinen also das Charakteristische der obersten Chromosphärenschicht zu sein. Die Gebilde auf den Wasserstoffaufnahmen sind aber im allgemeinen weniger entwickelt, gleichsam gemildert gegenüber denjenigen auf den K_3-Bildern.

Deslandres beschreibt das Aussehen der K_3- und zentralen $H\alpha$-Bilder ungefähr so: Ihr Charakteristikum bilden die „Filaments“, oft sehr dunkle und sehr lange Linien, die sich von dem hellen Untergrunde um so mehr abheben, als die dunkeln Flecken der Oberfläche fehlen oder unsichtbar sind. Gleichzeitige Aufnahme der $H\alpha$-Bilder stimmen in den großen Umrissen der Fasern, abgesehen von Unterschieden in Länge, Breite und Intensität, überein. Diese Fasern sind identisch mit den langen, dunkeln Calciumflockeln, dagegen nicht mit den dunkeln Wasserstofflockeln *Hales* auf den Aufnahmen mit dem Rumford-Spektroheliographen, die nur in den Wasserstofflinien relativ dunkel, in den Calciumlinien dagegen hell erscheinen, während die Fasern auf allen Bildern dunkel sind. Oft ist die Breite der Fasern vergleichbar mit ihrer Länge. Außer den dunkeln Fasern treten in den zentralen $H\alpha$-Bildern noch helle Linien und Flecken auf, welche den hellsten Punkten und den Räumen der hellen Calciumflecken in den K_3-Aufnahmen entsprechen. Auch nach *Hale* ist der Unterschied der zentralen und der Randbilder der $H\alpha$ sehr ausgeprägt; im ersteren sind nur die dunkeln Flockeln gut sichtbar, die hellen dagegen schwach oder unsichtbar, im letzteren Falle sind die hellen Flockeln sehr intensiv.

Man kann die *Deslandres*schen Untersuchungen kurz folgendermaßen präzisieren: In den höchsten Schichten der Chromosphäre treten dunkle, ausgedehnte Flecken auf, die durch relativ kühle Wasserstoff- und Calciummassen (neben anderen noch nicht erforschten Substanzen) gebildet werden und meist langgestreckte Formen aufweisen. Sie sind im allgemeinen von größerer Fläche als die dunkeln Flecken der Sonnenoberfläche. Besonders ausgeprägt sind sie in den Wasserstoffbildern, deren übrige Details zurücktreten und die weniger helle Flockeln über den Fackeln zeigen. Ihre Existenz überdauert, ebenso wie die der Sonnenflecken, oft mehrere Sonnenrotationen; auch Eigenbewegungen sind an ihnen festgestellt worden.

Außer diesen großen Fasern zeigen sich in den hohen Schichten noch andere ähnliche dunkle Linien, die *Deslandres* „alignements“ nennt; sie sind zahlreicher und länger und ziehen sich zuweilen von einem Rande der Sonnenscheibe bis zum anderen hin. Die „filaments“ und „alignements“ bilden so ein wirkliches Netz, dessen Maschen die Flecken und Fackeln umschließt. *Deslandres* glaubt an eine enge Beziehung zwischen diesen beiden Klassen von Gebilden und der allgemeinen Zirkulation in der Sonnen-

atmosphäre. Er hat mit seinen Apparaten auch die Radialbewegungen in den Fasern erforscht und dabei einige merkwürdige Erscheinungen beobachtet, die wir noch kurz besprechen wollen. Im allgemeinen sind die Linienverschiebungen, welche dem Dopplerschen Prinzip gemäß der Radialgeschwindigkeit (das heißt den Geschwindigkeiten in Richtung der Gesichtslinie) der beobachteten Dämpfe zuzuschreiben sind, in den „filaments" größer als in der Umgebung. K_3 ist zuweilen verdoppelt, zuweilen stark geneigt, und zwar dann im gleichen Sinne über eine große Länge der Faser hin. Dies ist so zu deuten, daß die Fasern in Wirklichkeit langgestreckte Wirbel darstellen, deren Achse parallel der Sonnenoberfläche ist. Wie bei den Sonnenflecken wechseln auch in den Fasern Perioden stürmischer Bewegung mit solchen relativer Ruhe ab, letztere sind im allgemeinen ausgedehnter. In den weitaus meisten Fällen ist die Bewegung der Calciumdämpfe in den Fasern eine aufsteigende, die Geschwindigkeit variiert in den untersuchten Fällen zwischen 0·2 und 2·5 *km* pro Sekunde. Zu beiden Seiten der Faser nimmt aber diese emporgerichtete Geschwindigkeit mit der Entfernung von der Mitte derselben gewöhnlich schnell ab und geht sogar ins Gegenteil über, um dann wieder etwas zurückzugehen. Ganz gegensätzlich zu diesen dunkeln Calciumgebilden der K_3-Schicht verhalten sich die hellen Calciumwolken derselben Schicht; in ihnen ist die Bewegung gegen die Oberfläche der Sonne hin gerichtet, während ihre unmittelbare Umgebung in aufsteigender Bewegung begriffen ist. Diese Feststellung, welche auch schon von *Adams* auf dem Yerkes-Observatorium gemacht wurde, ist äußerst interessant, da sie mit der Vorstellung, daß die aufsteigenden Dämpfe durch Ausdehnung sich abkühlen, und umgekehrt die niedersteigenden durch Kompression eine Temperaturerhöhung erfahren, harmoniert. Die der K_2-Linie entsprechenden, also viel tiefer liegenden, hellen Calciumwolken zeigen eine aufsteigende Bewegungsrichtung; sie liefern offenbar das Material für die dunkeln Calciummassen der höchsten Schichten.

Die mit dem zentralen Teil von $H\alpha$ aufgenommenen Bilder weichen nach *Deslandres* vollkommen von den älteren *Hale*schen mit der ganzen Linie erhaltenen ab; wie schon bemerkt, stimmt ihr Hauptdetail mit dem der K_3-Bilder überein; dieselben dunkeln und hellen Flecken traten in beiden auf. Im ganzen sind diese Bilder von viel einfacherer Struktur als die *Hale*schen.

Während die mit dem zentralen Teil von $H\alpha$ gewonnenen Aufnahmen sich den Mount-Wilson-Aufnahmen nähern, geben die äußeren Partien der Linie die Fackelflecken dunkel. Mit sehr engem Spalt werden die $H\alpha$-Bilder ganz einfach und zeigen kleineres Detail fast gar nicht mehr; nur die dunkeln Fasern und zahlreiche große helle Flecken, reduziert auf Kämme und Gräte, die oft ebenfalls die Form von Fäden haben, jedoch viel weniger lang sind als die dunkeln Fasern, bleiben noch übrig.

Die Linie $H\gamma$ gibt auch in ihrem zentralen Teil nur die Fackelflecken, was zu erwarten war, da diese Linie bedeutend tieferen Schichten der Chromosphäre entspricht.

Man ersieht daraus, daß auch der Wasserstoff der Sonnenatmosphäre sich in mindestens drei Schichten zerlegen läßt, in eine tiefe, die Region der dunkeln Fackelflecken, mit welcher die Linie Hγ und wahrscheinlich der äußere Teil der Linie Hα korrespondiert; in eine mittlere Schicht, die Erzeugerin des ganzen mittleren Teiles von Hα, der die amerikanischen Aufnahmen mit einem 0·9 Ångström breiten Spalt entsprechen, und in eine höhere, nur mit dem zentralen, etwa 0·15 Ångström breiten Teil von Hα allein zu erhaltende. Letztere ist nahezu identisch mit der K_3-Schicht.

Untersuchungen in der Eisenlinie λ 438 gaben mit den Randpartien die hellen Fackelflecken, während der zentrale Teil an deren Stelle nur noch einige feine Gräte und Kämme von geringerer Intensität lieferte. Ausgedehntere Untersuchungen in den übrigen dunkeln Linien des Sonnenspektrums liegen noch nicht in unzweideutiger Form vor.

Hiermit möge die Betrachtung der beispiellosen Erfolge der neuen Methode der Sonnenforschung ihr Ende finden. Wir haben bei weitem nicht alles bis jetzt schon herbeigeschaffte Material erschöpft. Vor allem wären noch die verschiedenen mit den oben besprochenen Problemen eng zusammenhängenden und auch schon in Angriff genommenen Forschungen über die Sonnenrotation, abgeleitet aus den Bewegungen der verschiedenen Schichten und Gase der Chromosphäre, zu besprechen; ferner die Untersuchungen über Natur und Ursache der oftmals rapiden Veränderungen der Flockeln in der Umgebung von Sonnenflecken; weiter die *Deslandres*schen Versuche, die in den Protuberanzen und in der Chromosphäre schwebenden kondensierten Partikeln vermittelst Farbenfilter, welche die Gasstrahlen absorbieren, zu photographieren u. a. m. Auch ist man berechtigt, große Hoffnungen zu hegen bezüglich der Erforschung der Korona außerhalb der totalen Sonnenfinsternisse, die wohl nur von der weiteren Entwicklung des Spektroheliographen zu erwarten ist, dann bezüglich der Ausdehnung der Erforschung der eigentlichen Sonnenatmosphäre und speziell der Flecken mittelst der „enhanced“-Linien, und überhaupt bezüglich der Anwendung des Spektroheliographen auf möglichst alle Linien des Sonnenspektrums.

Diese Aussichten wären ebenfalls einer eingehenden Besprechung wert. Wir wollen jedoch davon absehen, diese noch zu sehr in der Entwicklung begriffenen Forschungsgebiete in unseren Betrachtungskreis hineinzuziehen. Sicherlich sind hier noch sehr weittragende Aufschlüsse über die Natur der Sonnenatmosphäre und die Gesetze und Kräfte, welche ihre Erscheinungen beherrschen, zu erwarten.

Die Eigentümlichkeiten der Fermentarbeit in lebenden und abgetöteten Pflanzen.

Von Prof. Dr. **W. Palladin,** St. Petersburg.

Die Lehre von den Fermenten ist verhältnismäßig jung. Im Jahre 1815 teilte *Kirchhoff* einige Beobachtungen über die Verwandlung der Stärke in Zucker mit, in denen es heißt, daß „der Zucker durch das Einwirken des Klebers auf die Stärke in dem mit heißem Wasser abgebrühten Mehle gebildet werde“ und daß „durch das Keimen die Eigenschaft des Klebers, Stärke in Zucker umzubilden, sehr verstärkt werde“. Aber die Diastase selbst wurde erst 1833 von *Payen* und *Persoz* isoliert und auch von ihnen so benannt. *Robiquets* und *Boutron-Charlards* Untersuchungen über den Zerfall des Amygdalins fortsetzend, entdeckten *Wöhler* und *Liebig* 1837 das Emulsin. Im Jahre 1836 untersuchte *Schwann* ziemlich ausführlich die Eigenschaften des Pepsins.

Die ersten Fermente wurden also in den dreißiger Jahren des vorigen Jahrhunderts entdeckt. In den dreißiger Jahren schuf auch *Berzelius* seine Lehre von den Katalysatoren, als welche jetzt die Fermente angesehen werden. Die ersten Fermente wurden nicht mit diesem Namen bezeichnet; damals verstand man unter Fermenten ausschließlich lebende Organismen, zum Beispiel Hefe. Deshalb sagen *Müller* und *Schwann* über das verdauende Prinzip des Magensaftes: „Ferment ist dies Prinzip keinesfalls.“ *Schwann* sagt weiter: „analog dem Ferment wirkendes verdauendes Prinzip“. In der seitdem verflossenen Zeit von fünfundsiebzig Jahren, das heißt während eines ganzen Menschenalters, ist durch unermüdliche Forscherarbeit die gegenwärtige Lehre von den Fermenten geschaffen worden.

Fast alle im Organismus sich abspielenden Vorgänge, welche analytischen Charakter tragen, sind auf fermentative Prozesse zurückgeführt. Eine Reihe von Arbeiten zeigt andrerseits, daß auch synthetische Vorgänge fermentativen Charakter besitzen.

Die Versuche, Fermente in reinem Zustande zu gewinnen, sind bis jetzt wenig erfolgreich gewesen. Angesichts dieser Tatsache herrscht in der gegenwärtigen Lehre von den Fermenten eine sehr fruchtbare Richtung vor: man schließt auf die Gegenwart des Ferments in der Zelle aus seiner Arbeit. Um eine bestimmte in der Zelle ausgeführte Arbeit als eine durch

Fermente und nicht durch lebendiges Plasma bedingte bezeichnen zu dürfen, muß man dieses Plasma zuerst töten. Als Schöpfer dieser Methode muß *Salkowski* genannt werden. Seit 1888 untersucht er und seine Schüler die Autolyse (Selbstverdauung) verschiedener tierischer Gewebe, welche vorher mit Chloroform abgetötet waren. In solchen Versuchen findet ein Zerfall der Eiweißstoffe in vollkommen sterilen Bedingungen und eine Anhäufung ihrer Abbauprodukte statt. Daraus ergibt sich, daß in den Geweben ein besonderes proteolytisches Ferment enthalten sein muß. Die den Versuchen *Salkowskis* zugrunde liegende Idee hat nach der berühmten Zymaseentdeckung von *E. Buchner* allgemeine Verbreitung gefunden. *Buchner* fand, daß der Hefepreßsaft die Fähigkeit besitzt, Glukose in Alkohol und Kohlensäure zu spalten. Mit der *Buchner*schen Entdeckung fiel die letzte Schanze der Verteidiger jener Ansicht, daß Reaktionen, wie die alkoholische Gärung, nur in lebenden Zellen sich abspielen können. Dann arbeitete *Buchner* und seine Mitarbeiter eine neue Methode zur Abtötung der Hefezellen unter Erhaltung ihrer Gärfähigkeit aus. Diese Methode besteht in der Bearbeitung der Hefe mit Aceton. Mit Aceton abgetötete Hefe ist im Handel unter dem Namen Zymin käuflich. Das Zymin versetzt eine Glukoselösung in lebhafte Gärung. Es enthält in aktivem Zustande nicht nur die Fermente der alkoholischen Gärung, sondern auch alle übrigen Hefefermente: Saccharase, Endotryptase usw. Wir besitzen also zurzeit die Möglichkeit, die Zelle abzutöten, ohne die darin befindlichen Fermente zu zerstören. Dieses Abtöten wird auf folgende Weise ausgeführt:

1. Autolyse unter Zusatz eines von den Giften, welche das Protoplasma abtöten, auf die Fermente aber (beinahe) gar nicht einwirken: Chloroform, Toluol, Nitrobenzol;

2. Trocknen bei niederer Temperatur und darauffolgendes Zerreiben. Das erhaltene Pulver veranlaßt in sterilen Bedingungen (in Gegenwart eines Giftes) fermentative Reaktionen. Eine derartige Methode wurde von *Brown* und *Morris* zum Studium der Verbreitung der Diastase in Pflanzen angewandt;

3. Behandlung mit Aceton;

4. die von mir vorgeschlagene Abtötungsmethode der Pflanzen durch niedrige Temperatur.

Die nach einer von den hier aufgezählten Methoden bearbeiteten Zellen nennt man abgetötete. In diesem Sinne gebrauche ich weiter unten diesen Ausdruck. Abgestorbene Zellen nennt man solche, in denen nicht nur das Protoplasma, sondern auch die Fermente zerstört sind. Beim Einwirken hoher Temperaturen (100°) erhält man abgestorbene Zellen.

Durch jede von diesen Methoden, welche die lebendige Zelle in den von uns als „abgetötet" bezeichneten Zustand überführen, werden verschiedene mechanische und chemische Veränderungen ihrer Struktur hervorgerufen. Einige Methoden (niedrige Temperatur, Austrocknen) entziehen der Zelle gar nichts, andere haben den Austritt eines Teiles der in der

Zelle enthaltenen Stoffe zur Folge. Eine möglichst genaue Erforschung der durch jede Methode hervorgerufenen Veränderungen ist deshalb wünschenswert. Zur Aufklärung der Frage, in welcher Weise verschiedene zum Abtöten der Zellen benutzte Extraktoren auf die Fermenttätigkeit wirken, hat *E. Stanewitsch* Versuche mit trockenen Weizenkeimen ausgeführt, welche mit verschiedenen Extraktoren behandelt wurden. Es erwies sich, daß beim Extrahieren der trockenen Weizenkeime durch verschieden lipoidlösende Stoffe während 5 Tage die Atmung der Keime im allgemeinen desto mehr abgeschwächt wurde, je mehr Lipoide und Fette das betreffende Lösungsmittel ihnen entzog. 3 *g* Weizenkeime schieden nach der Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln in 9 Stunden folgende Kohlensäuremengen aus:

Lösungsmittel	CO_2	Menge der extrahierten Lipoide
Aceton	79·5	0·698
Benzol	81·0	0·964
Benzin	67·2	0·892
Chloroform	61·4	1·110
Äther	43·0	1·412
Alkohol	6·3	1·628

Natürlich rufen die erwähnten Substanzen auch noch andere Veränderungen im Protoplasma und besonders in seiner Hautschicht hervor.

Wenn den nach einer von den beschriebenen Methoden abgetöteten Zellen Wasser, Luft und eine für physiologische Prozesse notwendige mittlere Temperatur geboten wird und dieselben vor Bakterieninvasion durch Zugabe eines für Fermente unschädlichen Giftes geschützt werden, so beginnen alle in der Zelle befindlichen Fermente mit ihrer Arbeit. Auf den ersten Blick scheint es, daß die abgetöteten Zellen alle Funktionen der lebenden Zellen, abgesehen von der Vermehrung, ausüben. So zeigen zum Beispiel die in meinem Laboratorium von Fräulein *T. Gromow* ausgeführten Versuche, daß mit Aceton abgetötete und in Wasser gebrachte Hefe ihre Eiweißstoffe energisch zu spalten anfängt. Wenn man sie aber mit Zucker ernährt, so wird die Zersetzung der Eiweißstoffe je nach der Zuckerkonzentration stark gehemmt. Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß die abgetöteten Zellen, nachdem sie in Wasser kultiviert waren, das Aussehen von hungernden Zellen haben und sich von satten, mit Zucker ernährten stark unterscheiden. Meine Arbeiten zeigten, daß durch niedrige Temperatur abgetötete Pflanzen nach dem Auftauen bei Zimmertemperatur Kohlensäure auszuscheiden und Sauerstoff zu absorbieren anfangen. Es zeigt sich, daß eines von den charakteristischen Merkmalen des Lebens — die Atmung — gleichfalls eine Reihe von fermentativen Prozessen darstellt und in abgetöteten Pflanzen stattfinden kann. Ich und *S. Kostytschew* haben gezeigt, daß bei Sauerstoffentziehung die abgetöteten Pflanzen fortfahren, Kohlensäure auszuscheiden und außerdem Alkohol zu bilden anfangen. Auf den ersten Blick ist also die Ähnlichkeit geradezu täuschend.

Es scheint beinahe, daß zwischen lebenden und toten Zellen kein Unterschied vorhanden wäre. Doch bei genauerem Studium zeigt sich wohl ein Unterschied, und zwar ein sehr wesentlicher.

Beim Anwenden jeder von den angeführten Abtötungsmethoden rufen eine so starke Umwälzung der Zellenelemente eine derartige Zerstörung ihres Zusammenhangs hervor, daß die Zelle, welche früher ein harmonisches Ganzes, ähnlich unserem Sonnensystem darstellte, nunmehr in einzelne selbständige Elemente zerfallen erscheint, welche nur noch von einer gemeinsamen Hülle umschlossen sind, sonst aber jegliche Verbindung verloren haben. Ebenso wie wir im Radium den Zerfall des Atoms beobachten, sehen wir auch beim Abtöten der Zelle dieses große Organismenatom in seine Elemente zerfallen.

Wir kennen nichts Lebendes, was einfacher gebaut wäre als die Zelle. *Brücke* hat mit Recht die Zelle einen Elementarorganismus genannt. Nach ihrem Abtöten werden die einzelnen Elemente zu selbständigen Einheiten, welche ganz unabhängig voneinander arbeiten. Das Mikroskop hat uns zur Zelle, als der letzten Lebenseinheit, geführt. Und die Chemie gibt uns Mittel in die Hand, welche ein noch weiteres Vordringen gestatten. Sie gibt uns die einzelnen Elemente der Zelle. *Ehrlich* sagt mit Recht: „Gerade jetzt ist die Zeit gekommen, in den feinsten Chemismus des Zellebens einzudringen und den Vollbegriff der Zelle in eine große Zahl einzelner bestimmter Partialfunktionen zu zerlegen." Über die Elemente der Zelle sind schon viele theoretische Ansichten geäußert worden: „Die ersten Denker der Biologie, wie *Darwin, Spencer, de Vries, Wiesner, Roux*, nehmen an, daß in der Zelle isolierte, elementare Lebenseinheiten vorhanden sind, die von *Darwin* als „Keimchen" oder „Gemmulae", von *Spencer* als „biologische Einheiten", von *de Vries* als „Pangene", von *Weissmann* als „Biophoren" und neuerdings von *Hertwig* als „Bioplasten" bezeichnet sind." Jetzt gehen wir schon von theoretischen Spekulationen zum Sammeln eines Tatsachenmaterials über. Die gegenwärtig vorliegenden Tatsachen zeigen uns, daß beim Abtöten der Zelle ihre integrierenden Elemente zur Selbständigkeit gelangen. Mit anderen Worten, das Abtöten der Zelle beseitigt das regulatorisch wirkende, die zweckmäßige Arbeit der Fermente bedingende Prinzip.

Schon *Claude Bernard* sagte: „Il y a, dans le corps animé un arrangement, une sorte d'ordonnance, que l'on ne saurait laisser dans l'ombre, parce qu'elle est véritablement le trait le plus saillant des êtres vivants." Die Fermente in den abgetöteten Zellen erinnern uns an Soldaten, welche ihren Feldherrn verloren haben. Sie fangen an, unabhängig voneinander und deshalb sinnlos zu wirken.

Die Arbeit der Fermente in abgetöteten Zellen zeichnet sich durch folgende wesentliche Merkmale aus, welche sie von der Fermenttätigkeit in den lebenden Zellen unterscheiden: 1. Die Tätigkeit der einzelnen Fermente ist nicht koordiniert. In der lebenden Zelle arbeitet jedes Ferment nur so lange, bis das von ihm gebildete Produkt verbraucht wird.

In abgetöteten Zellen arbeiten die Fermente ganz selbständig, ohne Rücksicht auf die Ansprüche der anderen Fermente zu nehmen; die Fermente setzen ihre Arbeit fort, obgleich dieselbe für die Zelle schon ohne jeglichen Belang ist. Durch diesen Umstand erklärt sich die auf den ersten Blick sonderbare Tatsache, daß die Gärung der lebenden Hefe weder durch Phosphate, noch durch den Hexosephosphorsäureester stimuliert wird. Die Gärungsenergie des Hefepreßsaftes oder der abgetöteten Hefen (Zymin, Hefanol) dagegen wird durch die oben erwähnten Verbindungen stark stimuliert. So fand *Nicolaus Iwanow*, daß lebende Preßhefe während der ersten Versuchsstunden auf 10% Saccharose je 107 *mg* Kohlensäure, auf Saccharose mit 1% Natriumphosphat dagegen nur 57·4 *mg* Kohlensäure ausscheidet. Natriumphosphat ohne andere Salze übt also auf Hefe eine schädliche Wirkung aus. Die ausgezeichneten Untersuchungen von *Harden* und *Young* haben gezeigt, daß die Phosphorsäure an der Reaktion der alkoholischen Gärung teilnimmt, und zwar nach folgender Gleichung:

1. $2\,C_6H_{12}O_6 + 2\,R_2HPO_4 = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_6O + 2\,H_2O + C_6H_{10}O_4(PO_4R_2)_2$.

2. $C_6H_{10}O_4(PO_4R_2)_2 + 2\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2\,R_2HPO_4$.

Dadurch wird es verständlich, daß die Stimulierung durch Phosphate von der Vergärung der durch abgetötete Hefe gebildeten Hexosephosphorsäure abhängt. So produzierten 5 *g* Hefanol auf Wasser 36·7 *mg* CO_2, und auf einer Lösung von hexosephosphorsaurem Natrium 189·1 *mg* CO_2. Lebende Hefe ist dagegen nicht imstande, diese Verbindung zu vergären.

Es liegt nun gar kein Grund zur Annahme vor, daß die Phosphorsäure in abgetöteter Hefe anders als in lebender reagiere. Aber die lebende Zelle nimmt die Phosphorsäure nur nach dem jeweiligen Bedürfnis auf und bildet daraus nur soviel Hexosephosphorsäure, wie im betreffenden Moment nötig ist. Ein minimaler, für unsere Methoden unzugänglicher Überschuß dieser Verbindung dient als Signal, daß ein weiterer Übergang der Phosphate unnötig und deshalb vielleicht sogar schädlich sein kann.

In der abgetöteten Zelle dagegen, wenn die regulatorische Tätigkeit des Plasmas beseitigt ist, beginnt eine beschleunigte Verarbeitung der Phosphate in Hexosephosphorsäure. Das Resultat ist eine sehr starke Gärung der abgetöteten Hefe. Nicht nur Phosphate, sondern auch jedes Nährsalz, einzeln genommen, kann auf den lebendigen Organismus eine schädliche und auf bestimmte fermentative Vorgänge des abgetöteten Organismus eine günstige Wirkung ausüben. Daraus erklärt sich die Unzulänglichkeit der von *Sachs* angewandten Methode der fraktionierten Lösungen, welche mit so großem Erfolg durch *Knops* Wasserkulturen ersetzt worden ist.

Das Fehlen der regulatorischen Tätigkeit ist es wiederum, welches uns die auf den ersten Blick sonderbare Tatsache erklärt, daß abgetötete Pflanzen manchmal intensiver als lebende atmen. So fand Frl. *Junitzky*, daß 25 *g* lebender Erbsensamen, welche 3·8 *mg* Kohlensäure pro Stunde ausatmeten, nach dem Abtöten durch niedrige Temperatur 4·5 *mg* stünd-

lich auszuscheiden begannen. Die Atmungsenergie stieg nach dem Abtöten beinahe um 20%. Die Tätigkeit der Atmungsenzyme wird also durch die Bedürfnisse des Organismus reguliert. Die Samenlappen lebender Bohnen (Vicia Faba) fangen nach Sauerstoffentziehung an mehr Kohlensäure als an der Luft auszuscheiden. Diese Tatsache wird auch durch die Störung der regelmäßigen regulatorischen Tätigkeit infolge des Sauerstoffentzuges erklärt.

Einen schlagenden Beweis für die Selbständigkeit der Fermente in abgetöteten Zellen liefert uns ihr Verhalten gegenüber verschiedenen Giften. So hemmt die Blausäure, welche lebende Zellen rasch tötet, in abgetöteten Zellen die Arbeit der Zymase und Katalase, beeinflußt aber nicht im geringsten die Tätigkeit des proteolytischen Ferments. Natriumselenit, welches nach den Untersuchungen von Frl. *Marie Korssakow* die Arbeit der Zymase in abgetöteten Hefezellen beeinträchtigt, übt keinen merklichen Einfluß auf die Tätigkeit des proteolytischen Ferments aus (nach Versuchen von Frl. *A. Lewitzky*) und schützt sogar nach Versuchen von *W. Preobraschensky* die Katalase vor Zerstörung. *Th. Schestow* fand, daß Wasserstoffsuperoxyd, welches die Katalase zerstört, auf die Arbeit des proteolytischen Ferments entweder gar keinen oder sogar einen stark fördernden Einfluß ausübt. In abgetöteten Pflanzen können wir also einen Teil der Fermente vernichten, ohne dadurch die Arbeitsfähigkeit der zurückgebliebenen Fermente irgendwie zu beeinträchtigen.

2. In den abgetöteten Zellen findet eine gegenseitige Vernichtung der Fermente statt. Einzelne Beobachtungen liegen aus der Physiologie der Tiere vor. Sehr klar tritt die Vernichtung eines Ferments durch andere in der Arbeit von Frl. *A. Petruschewsky* hervor. Es ist bekannt, daß die Gärungsenergie der lebenden Hefe mit der Temperatur steigt. Im Gegenteil scheiden abgetötete Hefe (Zymin) bei hoher Temperatur weniger Kohlensäure aus als bei mittlerer. So schieden 10 *g* Zymin bei 22—23° 706·5 *mg* CO_2; bei 33—34° schied dieselbe Zyminmenge nur noch 285·3 *mg*, das heißt um 59·7% weniger aus. Eine derartige Abschwächung der Gärungsenergie wird durch die bei hohen Temperaturen stark beschleunigte Spaltung der Eiweißstoffe erklärt. Nach den Untersuchungen des Verf.s zerfallen nämlich bei 15—16° in 3 Tagen nur 35·9%, bei 32° aber 81·5% der Eiweißstoffe. Das proteolytische Ferment zerstört, indem es die Eiweißkörper spaltet, auch die Fermente der alkoholischen Gärung. Deshalb wirken alle den Abbau der Eiweißstoffe hemmenden Faktoren beschleunigend auf die Gärungsenergie ein. So vermindert sich die Gärungsenergie in Gegenwart der die Eiweißspaltung hemmenden Saccharose um 20—30% bei 33°. Die Arbeit von Frl. *T. Gromow* und Frl. *O. Grigoriew* erwies die hochgradige Abhängigkeit der Gärungsfermente in abgetöteten Hefezellen vom proteolytischen Ferment. Beim Zusatz von Chinin, welches die Tätigkeit des proteolytischen Ferments hemmt, hält die Kohlensäureausscheidung länger an. Beim Zusatz von Salpeter und Calciumchlorid, welches die Arbeit des proteolytischen Ferments stimuliert, hört dagegen die Arbeit der Zymase beinahe vollständig auf. Deshalb müssen die lebenden

Hefezellen ein Mittel zum Aufhalten der für den Gärungsprozeß schädlichen Arbeit der proteolytischen Fermente besitzen. *L. Iwanoff* weist dementsprechend die Existenz einer besonderen antiproteolytischen Substanz in der Hefe nach.

3. Die Fermente in den abgetöteten Zellen sind schutzlos gegenüber der schädlichen Wirkung sowohl von Giften, als auch von Bakterien, gegen welche lebende Zellen mit Erfolg kämpfen können. So zeigte Frl. *M. Korssakow,* daß lebende Hefe die Fähigkeit zur alkoholischen Gärung in Gegenwart bedeutender Mengen von Natriumselenit beibehält. Im Gegenteil hemmen schon kleine Mengen dieses Stoffes beinahe augenblicklich die Kohlensäureausscheidung der abgetöteten Hefe.

Wenn wir die durch lebende Hefe ohne Na_2SeO_3 pro Stunde ausgeschiedene Kohlensäure = 100 setzen, so erhalten wir folgendes Verhältnis:

Ohne Na_2SeO_3	1% Na_2SeO_3	10% Na_2SeO_3	20% No_2SeO_3
100	71	20·5	12·6
Nach 20 Stunden:			
100	40·8	17	8·7

Wenn wir die durch 2 *g* abgetötete Hefe (Zymin) auf 20% Glukose ohne Na_2SeO_3 ausgeschiedene Kohlensäuremenge = 100 setzen, so erhalten wir:

Na_2SeO_3 in Prozent	CO_2 in Milligramm
—	100·0
0·1	13·0
0·5	5·9
1	4·2
4	2·2

Eine analoge Erscheinung beobachtete auch *Nicolaus Iwanow* an einer Reihe von giftigen Stoffen. Weizenkeime, welche 2 Stunden in 2% Arbutin gequollen waren, schieden folgende Kohlensäuremengen aus:

Kontrollportion	100
Auf Arbutin	76
Nach Einfrieren:	
Kontrolle	100
Auf Arbutin	37

Das Arbutin verminderte also die Atmungsenergie der lebenden Keime um 24%, der abgetöteten dagegen um 63%.

Häufig steigert die lebende Pflanze ihre Atmungsenergie ganz bedeutend im Kampf mit einem eingeführten Gift. Man braucht aber nur die Pflanze abzutöten, und die durch das Gift hervorgerufene Kohlensäureausscheidung hört sofort auf. Beide Portionen, sowohl die normale, als auch die vergiftete, fangen gleichmäßig zu atmen an. Zwei Portionen etiolierter Stengelspitzen von Vicia Faba schieden in 2 Stunden nach Kultur auf 10% Saccharose Kohlensäure in Milligramm aus:

		1. Portion	2. Portion
2 Stunden	. . .	11·0	11·4

Dann wurde die erste Portion 21 Stunden lang auf 10% Saccharose und die zweite auf Saccharose + 0·05% salzsauren Chinins kultiviert. Die Atmungsenergie der Chininportion stieg um das doppelte:

		Ohne Chinin	Mit Chinin
2 Stunden	. . .	11·3	21·4

Darauf wurden die Pflanzen durch Erfrieren getötet. Nach dem Auftauen schieden sie folgende Kohlensäuremengen aus:

		Ohne Chinin	Mit Chinin
25 Stunden	. . .	37·6	37·2

Die stimulierende Wirkung des Chinins ist also an abgetöteten Pflanzen nicht mehr nachweisbar. Alle Versuche dieser Art zeigen, daß zahlreiche chemische Reaktionen, welche in lebenden Zellen zum Schutz gegen schädliche äußere Einflüsse auftreten, mit dem Abtöten der Pflanzen zum Stillstand kommen.

Wenn aber die schädliche Einwirkung, z. B. einer Verwundung, bei lebenden Pflanzen von einer Steigerung der synthetischen Reaktionen begleitet wird, so findet man auch nach dem Abtöten der Pflanzen eine Steigerung der Atmung. So fand Frl. *T. Krasnosselsky*, daß Zwiebeln, welche zuerst verwundet und dann nach einiger Zeit eingefroren waren und auch das aus ihnen gewonnene Preßsaft energischer atmen als eingefrorene Kontrollzwiebeln und der entsprechende Preßsaft. Die Schutzlosigkeit der Fermente in abgetöteten Zellen hängt in hohem Grade von der starken Veränderung ab, welche die Eigenschaften der Hautschicht des Plasmas nach dem Abtöten erleiden.

Alle obenerwähnten Versuche zeigen, daß, wenn wir die in der lebenden Zelle sich abspielenden Reaktionen auf verschiedenartige fermentative Prozesse zurückführen, das eigentliche Wesen des Lebens damit noch lange nicht unserer Erkenntnis erschlossen wird. Mit Recht sagt *Abderhalden*: „Sind durch die Entdeckung der weiten Verbreitung der Fermentwirkung und vor allem durch den Nachweis, daß auch Zellfunktionen im engeren Sinne diesen entsprechen, der Biologie ganz neue Bahnen und Gesichtspunkte erschlossen worden, so dürfen wir andrerseits niemals außer acht lassen, daß das große Rätsel des Zellebens geblieben ist. Die lebende Zelle produziert die Fermente, darüber besteht kein Zweifel. An diesem Punkte treffen sich die wichtigsten Fragen der gesamten Biologie. Wir würden eine große Täuschung begehen, wenn wir behaupten wollten, daß mit der Erkenntnis der Fermentreaktionen das Rätsel des Lebens gelöst worden sei."

In der lebenden Zelle wird die Tätigkeit der Fermente reguliert. Die regellose Arbeit der Fermente, welche nach dem Abtöten der Zelle in ihr eintritt, zeigt uns, daß sie gewissermaßen als untergeordnetes Dienstpersonal des Protoplasmas fungieren. Das Protoplasma kann auf keinen Fall als

eine Summe von Fermenten betrachtet werden. Ich habe schon früher geäußert, daß die Fermente Arbeiter des Plasmas sind, welche von ihm produziert, je nach Bedarf zur Arbeit veranlaßt und dann erbarmungslos eingesperrt oder vernichtet werden, wenn ihre Arbeit nicht mehr nötig ist. Wenn ich aber sage, daß wir noch weit entfernt von der Erkenntnis des Lebens sind, bin ich noch mehr entfernt vom Gedanken, daß wir das Wesen des Lebens niemals erkennen werden; ich bin weit entfernt vom resignierten „ignorabimus". Es ist aber notwendig, von Zeit zu Zeit unsere Kenntnisse einer Revision und einer kritischen Beleuchtung zu unterwerfen, um, zeitweise unser Verhältnis zum Wesen des Lebens mit dem Worte „ignoramus" bezeichnend, dennoch unverdrossen weiter zu streben.

Wir haben also die Merkmale kennen gelernt, durch welche die Arbeit der Fermente in abgetöteten Zellen sich von derjenigen in lebenden Zellen unterscheidet. Nachdem wir diese Eigentümlichkeiten festgestellt haben, müssen wir dieselben zum sicheren Eindringen in den Chemismus der Zelle verwerten. Das, was den Physiologen beim Arbeiten mit lebender Pflanze unerreichbar war, erweist sich an abgetöteten Pflanzen als leicht ausführbar. Wir treten in eine fruchtbare Periode einer Physiologie der abgetöteten Pflanzen.

Die Arbeiten über fermentative Vorgänge in abgetöteten Zellen sind die Vorposten im Triumphzuge der physiologischen Chemie, auf dem sie zur Erkenntnis des Lebens schreitet. Man muß sich aber das gewonnene Terrain sichern, um erfolgreich weiter vorzudringen. Was können wir nun vom weiteren Studium der fermentativen Vorgänge in abgetöteten noch erwarten? Als Antwort möchte ich nur ein Beispiel anführen. Alle unsere Kenntnisse über die Atmung der Pflanzen konnten bis vor kurzem auf die Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$$

zurückgeführt werden. Man untersuchte die Wirkung der äußeren Bedingungen: Temperatur, Licht, Partialpressung des Sauerstoffs usw. auf den Gaswechsel; sonst nichts. Der Chemismus der Reaktion schien uns hoffnungslos verborgen zu sein. Wir kannten nur den Anfang und das Ende der Reaktion. Und was liegt denn in der Mitte? Die Chemie lehrt uns, daß die Zwischenreaktionen gewöhnlich rasch verlaufen, daß die Zwischenprodukte unbeständig sind und in geringen Mengen gebildet werden. *Ostwald* sagt: „Bei chemischen Vorgängen im weitesten Sinne entstehen zuerst von den möglichen Produkten nicht die beständigsten, sondern gerade die unter den vorhandenen Umständen noch möglichen unbeständigsten." Wie sollen wir diese labilen Zwischenprodukte nachweisen? Es schien beinahe, daß sie uns für immer unzugänglich bleiben werden. Aber da tauchten verschiedene Methoden zum Gewinnen von abgetöteten Zellen mit aktiven Fermenten auf, und der Sachverhalt veränderte sich mit einem Schlage.

Sogar das Fehlen eines regulatorischen Prinzips in den abgetöteten Zellen erwies sich für die Kenntnis der intermediären Reaktionen als sehr wertvoll. Wenn in lebenden Zellen ein Ferment seine Tätigkeit einstellt,

so dient das als Signal für eine Veränderung oder auch Hemmung der gesamten fermentativen Prozesse. In abgetöteten Zellen herrscht eine vollkommene Selbständigkeit der Fermente. Jedes Ferment setzt seine Tätigkeit fort, obgleich sein Wirkungsprodukt unnötig ist und keine Abnahme findet. Dank diesem Umstande entstehen die uns in lebenden Zellen unzugänglichen Zwischenprodukte in größeren Mengen. Man muß nur die für jedes Ferment günstigen Bedingungen zu schaffen verstehen, und die von ihm gebildeten Stoffe von der weiteren Verarbeitung zu schützen. In unserem speziellen, die Atmung betreffenden Falle haben wir in kurzer Frist der letzten Jahre statt der schematischen Reaktion eine ganze Reihe von sich ablösenden chemischen Reaktionen kennen gelernt. Es wurde bewiesen, daß die primären Reaktionen diejenigen des anaëroben Zerfalls sind. Es erwies sich ferner, daß bei anaëroben Reaktionen die Spaltung der Glukose und die Ausscheidung der Kohlensäure — wieder zwei selbständige Prozesse sind. Aus der Glukose entsteht vorläufig eine Verbindung mit Phosphorsäure. Unerwarteterweise fand man, daß die Reaktionen des anaëroben Zerfalls von der Gegenwart der Phosphorsäure abhängig sind. Bei Sauerstoffabschluß schließen die Reaktionen der anaëroben Spaltung gewöhnlich mit der Bildung von Alkohol. Bei Sauerstoffzutritt kommt es dagegen nicht dazu, wir haben jedenfalls Gründe anzunehmen, daß gewisse Zwischenprodukte oxydiert werden. Zur Oxydation der anaëroben Spaltungsprodukte ist die Gegenwart des Sauerstoffs noch keine genügende Bedingung, wie man früher gedacht hat. Es bedarf noch eines komplizierten oxydierenden Apparats. Wir kennen vorläufig nur einige seiner Teile: Peroxydase, komplexe Superoxyde, Atmungspigmente. In jenen Zellen, wo ein solcher Oxydationsapparat fehlt, oder wo er nicht vollkommen genug ist, verlaufen die Reaktionen des anaëroben Zerfalls unter Anhäufung von Alkohol auch bei vollem Luftzutritt (Hefe).

Das Studium der abgetöteten Pflanzen gibt uns nicht nur die Möglichkeit, in die Tiefe der unbeständigen intermediären Reaktionen einzudringen, sondern auch den eigentlichen Charakter der Reaktion zu bestimmen. Wenn wir z. B. lebende Pflanzen mit Phosphaten oder mit Chinin füttern, so erhalten wir in beiden Fällen eine Beschleunigung der Atmung, das heißt ein gleiches Endresultat. Nur wenn wir die stimulierten Pflanzen abtöten, sehen wir mit voller Klarheit den Unterschied in der Wirkung beider Substanzen. Ich fand, daß nach dem Abtöten der Pflanzen die stimulierende Wirkung des Chinins und analoger Gifte auf die Atmung entweder verschwindet, oder daß die vergifteten Pflanzen sogar schwächer als die Kontrollobjekte atmen. Die Phosphate dagegen üben erst nach dem Abtöten der Pflanze ihre volle stimulierende Wirkung aus, wogegen an lebenden Pflanzen diese Wirkung entweder gar nicht oder nur in schwachem Grade bemerkbar ist. Es ist also klar, daß die Wirkung des Chinins ein Auslösungsvorgang ist, die Phosphate dagegen als Nährmittel fungieren. Wenn die Stimulierung der Atmung die Folge einer Auslösung ist, so hört sie in abgetöteten Pflanzen auf, wenn sie dagegen das Resultat synthetischer Prozesse (Er-

nährung) ist, so wird sie nach dem Abtöten energischer, wenn der betreffende synthetische Vorgang durch das Abtöten nicht zerstört wird.

Die angeführten Beispiele zeigen uns, wieviel wir von Untersuchungen an abgetöteten Zellen zu erwarten haben. Indem wir die Arbeit der Fermente in abgetöteten Zellen erforschen, können wir ein vollkommenes Bild der chemischen Reaktionen in lebenden Zellen entwerfen. Die versteckten Zwischenreaktionen der lebenden Zellen treten in abgetöteten Zellen mit voller Klarheit hervor. Unter dem Eindruck dieser Arbeiten erinnert *Jacoby* an die prophetischen Worte *Göthes:* „Nach dem Tode arbeiten sich die Kräfte, die vergebens nach ihren alten Bestimmungen zu wirken suchen, ab an der Zerstörung der Teile, die sie sonst belebten.“ Solche Arbeiten werden uns die Möglichkeit geben, die von uns eingenommenen Vorposten sicher zu befestigen. Weiter vorne, in Dunkel gehüllt, liegt noch unerforschtes Land. Nur einzelne weiter unten zitierte Arbeiten, hauptsächlich aus dem Gebiete der tierischen Physiologie, senden gleich Scheinwerfern einzelne Lichtstrahlen in das uns umgebende Dunkel.

Der Umstand, daß in abgetöteten Zellen mit dem Fortbleiben eines regulatorischen Prinzips eine vollständige Selbständigkeit der Fermente eintritt, gibt uns die Möglichkeit, die fermentativen Prozesse mit allen Zwischenreaktionen genau zu erforschen, und ist beim gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von großer Bedeutung; doch die Aufgabe der Zukunft ist es, den Übergang von der Analyse zur Synthese anzubahnen. Man muß den zerstörten Zusammenhang der einzelnen Zellelemente wiederherstellen und ihre gegenseitigen Beziehungen feststellen. Einzelne schon bekannte Tatsachen, von denen einige von großer prinzipieller Bedeutung sind, zeigen uns, welche Richtung die weiteren Untersuchungen über den Chemismus der Pflanzenzelle einzuschlagen haben.

Ebstein und *Grützner* fanden 1874, daß die Salzsäure aus dem Pylorus fertiges Pepsin, Glycerin dagegen nur pepsinogene Substanz extrahiert. Seitdem ist für tierische und auch für einige pflanzliche Fermente nachgewiesen worden, daß sie sich im Zusammenhange von Profermenten ansammeln. Wenn das Bedürfnis in einem bestimmten Ferment eintritt, so wird dasselbe aus dem entsprechenden Proferment durch die Wirkung verschiedener in der Zelle enthaltener Stoffe gebildet. Diese aktivierenden Substanzen können entweder eine sehr einfache Zusammensetzung haben, wie z. B. die das Propepsin in Pepsin überführende Salzsäure, oder aber von komplizierterer, unbekannter Zusammensetzung sein, wie die von *J. P. Pawlow* entdeckte Enterokynase, welche Zymogen in aktives Trypsin umsetzt. Es steht zu erwarten, daß künftig nicht nur für alle Fermente, sondern auch für andere, am Chemismus der Zelle beteiligte Substanzen die Existenz eines „Pro“-Stadiums erwiesen sein wird. Aus diesem als Reservezustand anzusehenden Stadium werden sie in kleinen Mengen in einen Zustand übergeführt, in dem sie nötigenfalls direkt an der Reaktion teilnehmen kann. So habe ich für die Atmungspigmente nachgewiesen, daß sie in der Pflanze als Prochromogene vorhanden sind. Die Kohlenhydrate

werden nicht als Glukose gespeichert, sondern gewöhnlich als wasserunlösliche Stärke oder viel seltener als lösliche, aber durch ein viel höheres Molekulargewicht ausgezeichnete Inulin und Rohrzucker, da der osmotische Druck in der Zelle nicht von der Menge des Stoffs, sondern von der Menge seiner Molekeln abhängt. Wenn sämtliche in der Kartoffelknolle enthaltene Stärke sich plötzlich in Glukose verwandeln sollte, so würden die Zellen eine derartige Erhöhung des osmotischen Druckes nicht aushalten. Sogar im Boden sind die Stickstoffvorräte fast ausschließlich als zusammengesetzte organische Verbindungen und zum Teil als Ammonsalze gespeichert, die im Boden in gebundenem Zustande enthalten sind. Allmählich werden diese Verbindungen zu Nitraten oxydiert, welche von den Pflanzen aufgenommen werden.

Wenn die Fermente nicht mehr notwendig sind, so werden sie durch besondere Antifermente wieder in einen inaktiven Zustand zurückversetzt, sozusagen bis auf weiteres eingesperrt. Verschiedene aktivierende Stoffe oder Kynasen einerseits und Antifermente andrerseits — das sind also die nächsten Vermittler zwischen den Fermenten und dem Protoplasma in seiner den Zellenchemismus regulierenden Tätigkeit. Die genaue Erforschung dieser Substanzen, über deren Vorhandensein in der Pflanzenzelle wir noch fast gar nichts wissen, ist eine Aufgabe der nächsten Zukunft. Die Kynasen und Antifermente beschützen in der lebenden Zelle die Fermente vor gegenseitiger Vernichtung und bewahren auch die Zelle vor Vergiftung durch Fermente, da letztere zu den Giften gehören, deren Einführung in den Organismus Vergiftungserscheinungen zur Folge hat.

Der beste Beweis für die Existenz von Profermenten ist das Stadium des latenten Lebens (vie latente nach *Claude Bernard*). Die Diastase und auch das proteolytische Ferment kommen in den Samen nur während der Keimung zum Vorschein. Wenn das Stadium des latenten Lebens noch nicht zu Ende ist, so ist es unmöglich, die Entwicklung der Pflanze zu erzwingen, wenn wir auch für geeignete Temperatur, Wasser und Ventilation sorgen. Es ist bekannt, daß im Frühwinter abgeschnittene Baumzweige im warmen Zimmer ihre Knospen nicht entfalten und gewöhnlich zugrunde gehen. Augenscheinlich sind die zum Überführen der Fermente in einen aktiven Zustand bestimmten Substanzen (Aktivatoren) in der Zelle noch nicht gebildet. Wir können ihre Bildung auf verschiedene Weise beschleunigen. So hat *Johannsen* gezeigt, daß beim Bearbeiten solcher Zweige mit Ätherdämpfen dieselben rasch zu treiben beginnen. Dasselbe Resultat wird nach *Molisch* durch Eintauchen der Zweige für 9—12 Stunden in warmes Wasser von 30—35° und auch höher erreicht (Warmbad-Methode).

Dergleichen Versuche können als ausgezeichnetes Beispiel für die von *Bredig* geäußerten Gedanken dienen: „In den Lehrbüchern findet man noch vielfach Unklarheit darüber, ob wir es bei der Wirkung einer Kontaktsubstanz, wie es z. B. Säuren oder Enzyme für Hydrolysen der Ester, Kohlehydrate, Glykoside etc. sind, mit einer Auslösung einer von selbst überhaupt nicht verlaufenden Reaktion oder nur mit einer Beschleuni-

gung einer allein nur sehr langsam und daher fast unmerklich verlaufenden, aber doch schon im Gang befindlichen Reaktion zu tun haben. Es handelt sich also, wenn wir ein mechanisches Bild gebrauchen wollen, um die Frage, ob die Zufügung des Enzyms den Gang einer durch einen Sperrhaken arretierten, also ruhenden Maschine auslöst, oder ob das Enzym nur als „Schmiermittel" den wegen großer Reibungswiderstände sehr langsamen und daher fast unmerklichen Gang der Maschine (der chemischen Reaktion) nur beschleunigt." In den oben erwähnten Versuchen wird durch die Ätherdämpfe oder das warme Wasser gleichsam ein Sperrhaken abgenommen und das ruhende Uhrwerk in Gang versetzt. Wir sehen hier typische Beispiele von Auslösungen, welche die Profermente in aktiven Zustand versetzen. Die freiwerdenden Fermente dagegen sind jene den Gang der Reaktion beschleunigenden Schmiermittel, ohne die ein aktives Leben unmöglich ist.

Außer den aktivierenden Substanzen (Kynasen) und Antifermenten, welche die Fermenttätigkeit unmittelbar regulatorisch beeinflussen, sind im Tierorganismus noch besondere Stoffe gefunden worden, welche nicht einzelne Fermente zur Tätigkeit veranlassen, sondern die geregelte Arbeit ganzer Organe regulieren oder gar die Entwicklung neuer Organe hervorrufen. Diese Substanzen werden aus dem Körperteil, wo sie gebildet waren, in andere, manchmal weit abliegende Teile gesandt, wo sie eine ganze Reihe entsprechender chemischer Reaktionen hervorrufen. Für solche als typische chemische Boten fungierenden Substanzen gebrauche ich die von *Starling* vorgeschlagene Bezeichnung „Hormone". *Starling* zählt auch die gewöhnlichen, Profermente in Fermente überführenden aktivierenden Stoffe zu den Hormonen. Die gegenseitige Beeinflussung der Organe im Tierkörper wurde von *Brown-Séquard* entdeckt. Bekanntlich hat er bewiesen, das die Geschlechtsdrüsen Stoffe enthalten, welche nicht nur den physischen Zustand, sondern auch die psychische Tätigkeit des Organismus auf die verschiedenste Art beeinflussen. „Je crois encore, qu'il est parfaitement possible des réparer des ans les outrages réparables." „Les testicules donnent à l'homme ses plus nobles et ses plus utiles attributs." Die testiculi versorgen durch innere Sekretion den männlichen Organismus mit Stoffen, welche die scharfen ihn vom weiblichen Organismus unterscheidenden Gegensätze bedingen. Von zahlreichen anderen das Gebiet der Tierphysiologie berührenden Tatsachen möchte ich mich mit dem Hinweis auf die Abhängigkeit der Milchdrüsenentwicklung von der Schwangerschaft begnügen. So hat z. B. *Ribbert* beim Meerschweinchen die Milchdrüse in die Ohrgegend transplantiert. Die darauf eingetretene Schwangerschaft hatte eine Vergrößerung der transplantierten Drüse zur Folge, und am Ende der Schwangerschaft konnte man sogar Milch aus der Drüse herausdrücken. Daß wir es in diesem Falle mit einem besonderen, durch das in Entwicklung begriffene Embryo ausgesandten Hormone zu tun haben, wird durch Versuche von *Starling* und Miss *Lane-Claypon* bewiesen. Es gelang ihnen die ersten Entwicklungsstadien der Milchdrüsen bei jungfräulichen Kaninchenweibchen durch Ein-

spritzen von Auszügen aus dem Foetus schwangerer Weibchen hervorzurufen. Dergleichen Hormone müssen zweifellos auch in Pflanzen enthalten sein. Ihre Existenz erhellt aus dem Fehlen eines Nervensystems bei den Pflanzen. Ohne Nervensystem ist die Transmission der verschiedenartigen Reize in der Pflanze nur unter Annahme besonderer chemischer Boten verständlich.

Schon bei *Duhamel* finden wir Andeutungen auf den Gedanken, daß die mannigfaltigen Wachstums- und Gestaltungsvorgänge nicht allein durch äußere Faktoren, z. B. die Anziehungskraft der Erde, erklärt werden können.

Seine Versuche über die Wurzelbildung zusammenfassend, sagte er: „Ces expériences font connaître qu'il n'est point du tout dans l'ordre naturel que les racines soient au dessus de branches: il paraît que la sève qui doit développer les racines a une disposition pour descendre, pendant que celle qui doit développer les branches en a une pour monter." Eine weitere Entwicklung der Idee, daß wir in der Pflanze selbst den Schlüssel zum Verständnis der Wachstums- und Gestaltungsprozesse suchen müssen, enthalten die Arbeiten von *Julius Sachs*. Er veröffentlichte seine Gedanken unter dem Titel „Stoff und Form der Pflanzenorgane", wo er sich in bestimmter Weise äußert, daß „Mit den Formverschiedenheiten der Organe materielle Substanzverschiedenheiten derselben verbunden sind. Lange vor *Brown-Séquard* und anderen Tierphysiologen spricht er von „organbildenden Stoffen".

In seiner Arbeit über die Abhängigkeit der Blütenbildung von ultravioletten Strahlen schreibt *Sachs*: „Diese blütenbildenden Stoffe können, ähnlich wie Fermente, auf größere Massen plastischer Substanzen einwirken, während ihre eigene Quantität verschwindend klein ist." Man muß in diesem Satze das Wort Fermente durch „Hormone" ersetzen, um eine ganz moderne Anschauungsweise vor Augen zu haben. Vom Gedanken ausgehend, daß blütenbildende Stoffe in Blättern gebildet werden, stellte *Sachs* folgenden interessanten Versuch an. Schneidet man im Mai ein Begoniablatt ab und legt es auf feuchten Sand, so bildet es bekanntlich adventive Wurzeln, dann einen Laubsproß und schließlich entsteht auf diese Weise eine neue Pflanze. Wenn man dagegen das Blatt Ende Juli, d. h. von einer zum Blühen sich anschickenden Pflanze nimmt, so treibt es auch Wurzeln, aber statt der Laubsprosse bildet es Blüten.

In dieses Gebiet gehören auch viele zurzeit bekannte Tatsachen. So zeigte *Vöchting*, daß, wenn man einige Stücke aus Weidenzweigen ausschneidet und dieselben im feuchten Raume teils in normaler, teils in inverser Länge aufhängt, folgende Resultate zutage treten. Die normal aufgehängten Zweigstücke bilden oben Triebe, unten Wurzeln; die invers aufgehängten fahren ebenfalls fort, Wurzeln am oberen (basalen) Ende, wo sie gar nicht nötig sind, und Laubsprosse am unteren Ende zu bilden.

Wir sagen, daß die Wurzel nach unten und der Stengel nach oben unter der Einwirkung der Schwerkraft wächst. Folgende Versuche zeigen,

daß die Schwerkraft nur eine wichtige Bedingung ist, die Ursache der Erscheinungen aber in der Pflanze selbst liegt. Es ist z. B. bekannt, daß die Nebenwurzeln nicht senkrecht nach unten wachsen, sondern eine geeignete Lage zur vertikalen Hauptwurzel einnehmen. Wenn man aber, wie *Bruck* gezeigt hat, der Hauptwurzel die Spitze (2 *mm*) abschneidet und ihr weiteres Wachstum auf diese Weise hemmt, so fangen die der verwundeten Stelle am nächsten gelegenen Nebenwurzeln senkrecht nach unten zu wachsen an. Dieselbe Erscheinung beobachtet man auch an Stengeln. *Errera* erklärt dergleichen Vorgänge durch „innere Sekretionen": „Une foule de faits conduisent à admettre, tant chez les plantes que chez les animaux, que des excitations partent sans cesse de chaque organe et vont retentir sur l'activité de tous les autres. L'hypothèse la plus plausible paraît être d'attribuer ces excitations à des „sécrétions internes", émanées des différentes parties et qui iraient porter leur actions dans l'organisme tout entier." In denjenigen Fällen, wo die Hauptwurzel oder der Hauptstamm durch Nebenwurzeln oder -Zweige ersetzt wird, macht die Zweckmäßigkeit dieser Vorgänge einen bestechenden Eindruck und verhindert uns dadurch, die erwähnten Erscheinungen auf chemische zurückzuführen. Doch gibt es auch solche Fälle, wo eine Zweckmäßigkeit fehlt, die übrigen Erscheinungen aber wohl auftreten. So zeigte *Baessler*, daß nach Abschneiden der Hauptstengelspitze (nach 24 Stunden) bei Pflanzen ohne Seitenzweige die nächstgelegenen Blätter sich aufrichten. Der durch Blatt und Stengel gebildete Winkel verändert sich dabei um 5—30° und mehr. Die Reaktion verläuft um so glatter, je näher das Blatt zur Wunde inseriert ist.

Die Verwundung der Stengelspitze durch einen Längsschnitt übt gar keinen Einfluß auf die Lage der Blätter aus. Seine Versuche faßt *Baessler* folgenderweise zusammen: „Bei allen diesen Auseinandersetzungen hat sich gezeigt, daß keiner von den Reizen, die wir durch das Experiment beherrschen, bei der Reaktion hervorragend beteiligt ist, daß vielmehr unbekannte Reize beteiligt sein müssen." Wir müssen also die Ursache dieser Erscheinung ebenfalls nicht außerhalb, sondern innerhalb der Pflanze suchen. Die „unbekannten Reize" werden durch entsprechende Hormone ausgelöst. *Errera* vermutet, daß aus der Stengel- und Wurzelspitze ein Reiz ausgeht, welcher auf die Fähigkeit der Seitenachsen zur Auf- und Abwärtskrümmung eine hemmende Wirkung (inhibition) ausübt. „Nous pouvons nous représenter le sommet de la tige comme une façon de tyran qui interdit aux ramifications sousjacentes de se redresser."

Ob dem wirklich so ist, oder ob das das Spitzenwachstum regulierende Hormon nur dorthin gesandt wird und nach Entfernen der Spitze in die nächstliegenden Seitenorgane (Wurzeln, Zweige oder auch Blätter) gelangt, das müssen weitere Untersuchungen entscheiden.

Zurzeit befindet sich die Physiologie des Wachstums und der Formbildung in einem embryonalen Zustande. Viele interessante, durch ihre Zweckmäßigkeit auffallende Tatsachen sind entdeckt, die Wirkung verschie-

dener äußerer Einflüsse auf das Wachstum und die Form der Pflanzen sind untersucht worden. Doch das sind nur Einflüsse. Die Ursachen der Erscheinungen werden dann entdeckt werden, wenn auch in dieses Gebiet die physiologische Chemie eingreifen wird. *Czapek* hat schon die ersten Versuche in dieser Richtung unternommen. Und die erfolgreiche Ausarbeitung der Lehre von den Hormonen in der Tierphysiologie spricht für die Möglichkeit einer ebenso erfolgreichen Arbeit in dieser Richtung auf dem Gebiete der Pflanzenphysiologie. Die Mutationstheorie von *H. De Vries*, eine der wichtigsten Errungenschaften der Neuzeit, welche *Darwins* Ideen der experimentellen Forschung zugänglich gemacht hat, zeigt uns, daß auch auf dem Gebiete der Variation die inneren Eigenschaften der Pflanzen eine vorwiegende Bedeutung haben. „Die fluktuierende Variation ist also eine Erscheinung der Ernährungsphysiologie, während von der Mutabilität die äußeren Ursachen noch völlig unbekannt sind."

Das Studium der Fermenttätigkeit in der Zelle hat uns also schließlich zur Notwendigkeit einer Annahme besonderer Regulatoren ihrer Arbeit geführt. Die Wachstums- und Gestaltungserscheinungen der Pflanzen weisen mit noch größerem Nachdruck auf die Notwendigkeit derartiger Regulatoren. Die Untersuchungen über Hormone sind eben die von mir erwähnten Scheinwerfer, deren Licht dieses dunkle Gebiet erhellt. Wir müssen jetzt die chemische Analyse in jene Lebenserscheinungen einführen, an welche noch *Claude Bernard* nicht heranzutreten wagte: „En un mot, cette faculté évolutive, directrice, morphologique, par laquelle on caractérise la vie, est inutile à la physiologie expérimentale, parce que, étant en dehors du monde physique, elle ne peut exercer aucune action rétroactive sur lui." Vor dem Physiologen steht jetzt also diese „faculté évolutive, directrice, morphologique de la vie."

Furchtlos wollen wir das Experiment auch in dieses Gebiet der Lebenserscheinungen einführen, auf die Erfolge der Vergangenheit bauend, im vollen Vertrauen zum Genius der Menschheit, eingedenk seines jedes Hindernis verachtenden: Mein Wille ist Wissen!

Die Entstehung des Erdöls.

Von **C. Engler,** Karlsruhe in Baden.[1])

Das Erdöl tritt an sehr verschiedenen Stellen unserer Erdkruste auf: an der Oberfläche frei zutage quellend, oder in mehr oder weniger großen Tiefen; selten nur steigt es vom Meeresboden in die Höhe oder wird es von fließenden Wassern auf der Oberfläche fortgeführt. Erdöl und Asphalt sind einer Herkunft, sie gehören also hinsichtlich ihrer Genese zusammen und der letztere ist nur ein unter Mitwirkung des oxydierenden Einflusses der Luft und durch Polymerisation gebildetes Umsetzungsprodukt des ersteren. Sie kommen deshalb auch häufig miteinander vor oder man kann doch einen Zusammenhang ihres Vorkommens erkennen.

Die Verwendung des Erdöls für Lichterzeugung im großen beginnt erst in den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts, vorher wurde es nur ausnahmsweise dafür angewendet; häufiger, doch nur in geringem Maße, diente es zu medizinischen Zwecken. Älter und umfangreicher scheint die Anwendung des Asphaltes gewesen zu sein, den man schon im grauen Altertum als Kitt für Bausteine benutzte, worüber in der Genesis bei der Schilderung des babylonischen Turmbaues berichtet wird. Neuere Ausgrabungen von Bauresten im Tale des Euphrat bestätigen diese Nachrichten. Das Erdöl selbst wurde außer zu medizinischen und Beleuchtungszwecken primitiver Art in Ägypten auch bei der Mumifizierung angewendet und schon vor Jahrhunderten, ja Jahrtausenden endlich diente das aus den Gasquellen der Erdöllager von Baku ausströmende brennbare Gas zur Speisung der heiligen Feuer bei dem Kultus der Feueranbeter, die jene Gegend als ihr heiliges Land betrachteten.

Trotzdem das Auftreten dieser brennbaren Substanz von jeher die Aufmerksamkeit der Menschen auf sich lenkte, hat man sich mit der Frage nach seinem Ursprung in früheren Zeiten nicht den Kopf zerbrochen. Das Interesse dafür erwachte erst mit der zunehmenden Bedeutung dieses

---

[1]) In der folgenden Abhandlung werden die speziellen Literaturzitate nur ausnahmsweise gebracht; bezüglich derselben wird auf die Abhandlungen des Verfassers verwiesen: „Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls.“ Berlin 1907. Zeitschr. f. angew. Chem. Jahrgang **1908**, S. 1585; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **42**, S. 4610/31 (1909) und Bd. **43**, S. 388/411 (1910).

Naturproduktes für den menschlichen Haushalt, besonders aber seitdem sich die Technik mit seiner Gewinnung und Verarbeitung auf Leuchtöl befaßte, also vom 27. August des Jahres 1859 ab, da der amerikanische Colonel *Drake* bei Titusville in Pennsylvanien die erste erfolgreiche Bohrung auf Erdöl ausführte. Von da ab sehen wir die Petroleumindustrie zunächst in Nordamerika sich überaus rasch entwickeln, worauf sehr bald auch andere Länder folgten: voran Rußland im Kaukasusgebiet bei Baku, alsdann Galizien, Rumänien, die ostindischen Gebiete auf Java, Sumatra u. a. Auch in Deutschland entwickelte sich zunächst im Elsaß, dann auch im Norden bei Ölheim und Witze eine Ausbeutung und Verarbeitung von Erdöl, doch nahmen diese bis jetzt keine größeren Dimensionen an.

Über die Weltproduktion an Petroleum gibt die folgende Zusammenstellung auf Grund eines Berichtes des Bergamtes zu Washington einen Überblick. Die Produktion betrug im Jahre 1908:

Vereinigte Staaten von Nordamerika	179,572.479	Faß	(à 159 Liter)
Rußland	62,186.447	„	dto.
Galizien	12,612.295	„	„
Rumänien	8,252.157	„	„
Sumatra, Java und Borneo . . .	8,752.822	„	„
Indien	5,047.038	„	„
Japan	2,070.929	„	„
Mexiko	3,481.410	„	„
Kanada	527.987	„	„
Deutschland	1,009.278	„	„
Peru	1,011.180	„	„
schätzungsweise:			
Italien	60.000	„	„
Andere Länder	30.000	„	„
Insgesamt . .	284,614.022	„	„

Hiernach nahm Nordamerika mit 63%, Rußland mit zirka 22%, Deutschland mit nur 0·35% an der Weltproduktion teil.

Bevor auf die Frage des Ursprungs und der Bildungsweise des Erdöls näher eingegangen wird, mögen noch einige Bemerkungen über die chemische Natur desselben vorausgeschickt werden, zumal da in neuester Zeit auf diesem Wissensgebiet erhebliche Fortschritte gemacht worden sind und eine Diskussion der Gründe für und wider die verschiedenen Bildungshypothesen ohne solche Kenntnis nicht verständlich wäre.

Die Bestandteile des Erdöls.

Die Erdöle der verschiedensten Fundstätten bestehen alle aus einem Gemisch zahlreicher Kohlenwasserstoffe, welches man früher für unentwirrbar hielt, aus dem aber im Verlauf der letzten Dezennien doch die wichtigsten Einzelbestandteile isoliert werden konnten. Dabei hat man gefunden,

daß die Kohlenwasserstoffe zweier homologen Reihen stets die Hauptbestandteile der verschiedenen Erdöle bilden: die Methan- oder Paraffinkohlenwasserstoffe und die Naphtene.

Die Methan- oder Paraffinkohlenwasserstoffe entsprechen in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C_n H_{2n+2}$ und zu ihnen gehören sowohl Gase, die wie z. B. das Methan, CH_4, fast stete Begleiter des Erdöls sind, als auch flüssige Kohlenwasserstoffe von den leichtestsiedenden, wie Pentan (Siedepunkt: 38°) $C_5 H_{12}$ oder $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$. Isopentan (Siedepunkt: 31°) $C_5 H_{12}$ oder $CH_3 . CH_2 . CH \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}$. Hexan (Siedepunkt: 71°) $C_6 H_{14}$ oder $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$, Heptan (Siedepunkt: 98°) $C_7 H_{16}$ etc. und deren Isomeren zu den höhersiedenden Homologen ($C_8 H_{18}$, $C_9 H_{20}$ etc.) bis zu den festen Paraffinen (wie z. B. $C_{16} H_{34}$, $C_{17} H_{36}$ etc.). Wie ersichtlich, sind die Kohlenstoffatome dieser Reihe zu offenen Ketten miteinander verbunden, besitzen keine Doppelbindungen der Kohlenstoffatome und werden, weil sie vollkommen gesättigt sind, auch gesättigte oder Grenz-Kohlenwasserstoffe genannt.

Die Naphtene, die ihre Bezeichnung nach dem Erdöl = „Naphta" erhalten haben, gehören ihrer empirischen Zusammensetzung nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ an. Sie besitzen also dieselbe allgemeine Formel wie die Olefine, von denen sie sich jedoch dadurch unterscheiden, daß die Kohlenstoffatome, während diese in den Olefinen offenkettig aneinandergereiht sind, in den Naphtenen ringförmig angeordnet erscheinen, und zwar sind es vornehmlich Ringe von 5 oder 6 Gliedern, von denen aber oft noch Seitenketten abzweigen, wie z. B.

Pentanaphten	Hexanaphten	Methyl-Pentamethylen
$\begin{array}{l} CH_2-CH_2\diagdown \\ \vert \qquad\qquad\quad >CH_2 \\ CH_2-CH_2\diagup \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ \vert \qquad\qquad\qquad \vert \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_2-CH_2\diagdown \\ \vert \qquad\qquad\quad >CH.CH_3, \\ CH_2-CH_2\diagup \end{array}$

wobei natürlich auch kompliziertere Kombinationen auftreten. Fast alle Erdöle enthalten die obigen beiden Kohlenwasserstoffgruppen, doch herrschen in den unter 300° siedenden Teilen zumeist entweder die Paraffine oder die Naphtene vor, so daß man zwei Haupttypen natürlichen Rohöls zu unterscheiden hat: Methan- oder Paraffin-Erdöle und Naphten-Erdöle. Zu den ersteren gehören die Erdöle von Pennsylvanien, des Elsaß, von Tegernsee, Montechino u. a., zu den letzteren insbesondere die Erdöle von Baku, auch von Wietze u. a. Immer aber sind, wenn oft auch nur in kleinen Mengen, in den Paraffin-Erdölen auch Naphtene und in den Naphten-Erdölen auch Paraffinkohlenwasserstoffe anwesend. Treten beide Kohlenwasserstoffgruppen in erheblichen Mengenverhältnissen auf, so spricht man von Misch-Erdölen, wie z. B. die Erdöle von Galizien, Rumänien u. a., in denen sowohl Paraffine als Naphtene stark vertreten sind.

Neben den Paraffinen und Naphtenen, die im allgemeinen den chemischen Charakter der natürlichen Erdöle bedingen, kommen in den unter

300° siedenden Teilen derselben fast immer auch noch andere Kohlenwasserstoffe vor, so Olefine, Terpene und andere ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe, namentlich auch Benzolkohlenwasserstoffe (nachgewiesen bis jetzt Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocumol, Mesitylen), doch sind dieselben fast ausnahmslos nur in relativ geringeren Mengen vorhanden. lassen sich in manchen Fällen sogar nur schwer nachweisen. Manchmal steigt aber ihr Gehalt auf einen erheblichen Bruchteil des Ganzen, wie z. B. die Terpene in einigen Erdölen von Galizien und von Rumänien, die Benzolkohlenwasserstoffe in gewissen Erdölen von Sumatra, Borneo und Kalifornien, wobei man wohl auch von „Terpen-Erdölen", „Benzol-Erdölen" spricht. Immer bilden aber auch in diesen Ölen die Paraffine und die Naphtene die Hauptbestandteile.

In den über 300° siedenden Teilen der Erdöle finden sich in stark wechselnden Mengen feste Paraffine, dickere Öle, wie Gasöl und namentlich Schmieröle. welch letztere nach neuesten Untersuchungen der Hauptsache nach aus zyklischen gesättigten und ungesättigten Polynaphtenen, mit wechselnden, aber meist geringeren Mengen aliphatischer ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Olefine und verwandte Kohlenwasserstoffe) zu bestehen scheinen. Als akzessorische Bestandteile mögen endlich auch noch aufgeführt werden: organische Schwefelverbindungen, stickstoffhaltige Basen (zumeist pyridinartiger Natur). fett- bzw. wachsartige Ester, freie organische Säuren. insbesondere die zu den Naphtenen in naher Beziehung stehenden Naphtensäuren. sowie andere sauerstoffhaltige Stoffe, darunter oft erhebliche Mengen von Asphalt, wodurch die natürlichen Erdöle fast ausnahmslos dunkel gefärbt sind.

Besonderes Interesse beansprucht die Eigenschaft fast aller bisher untersuchten Erdöle. das polarisierte Licht zu drehen: und zwar findet durchweg Rechtsdrehung statt. wenn auch in seltenen Fällen Einzelfraktionen von Erdölen isoliert werden konnten, die linksdrehend sind. Diese Eigenschaft der optischen Aktivität zeigen aber immer nur die hoch (zumeist über 300°) siedenden Fraktionen und auch in diesen treten sie stets innerhalb einer bestimmten Siedegrenze auf, weshalb man das Drehungsvermögen der Erdöle auf die Anwesenheit einer und derselben Beimischung einer bestimmten Substanz (die wahrscheinlich von Cholesterin entstammt) zurückführt.

Außer durch ihre chemische Natur unterscheiden sich die natürlichen Erdöle auch durch ihren Gehalt an leicht-. mittel- bis schwersiedenden Kohlenwasserstoffölen, was man durch eine fraktionierte Destillation stets leicht feststellen kann. Die normalen Erdöle enthalten leichtest bis schwer (oft über 400°) siedende Teile, es gibt aber auch Erdöle, die nur leichtsiedende Öle (Surachany bei Baku. Montechino in Italien). und solche, die nur schwersiedende Teile (schweres Öl bei Wietze, Schachtöl von Pechelbronn im Elsaß, Java-Erdöl u. a. m.) enthalten. Aus einem normalen Rohöl kann man deshalb durch Destillation im großen sowohl die bis zu etwa 130° übergehenden leichtest-siedenden Teile. wie Benzin. Petroleumäther etc.

darstellen, als auch als Mittelfraktion von zirka 130—280° (oder 300°) das Leuchtöl (Brennpetroleum) und als höher siedende Teile Motoröle, Gasöle, Schmieröle, auch festes Paraffin gewinnen. Die Mengenverhältnisse dieser Einzelteile sind in den Ölen verschiedener Herkunft sehr verschieden, was schon daran zu erkennen ist, daß z. B. die Leuchtölfraktion bei dem Erdöl von Montechino beinahe 100%, bei dem Erdöl von Pennsylvanien bis zu 75% beträgt, während das Erdöl von Ohio davon nur zirka 40%, von Galizien 35—60%, von Baku nur zirka 33% enthält. Der Rest besteht außer aus einigen (selten über zehn) Prozent leichter siedenden Benzins zumeist aus höher siedenden Ölen (Motoröle, Gasöle, Schmieröle etc.), oft auch mehreren Prozenten festen Paraffins. Da das spezifische Gewicht der Naphtene erheblich höher ist als das der Paraffinkohlenwasserstoffe von gleichem Siedepunkt, sind die Benzine und namentlich auch die Leuchtöle naphtenreicher Rohöle auch spezifisch schwerer und ebenso kohlenstoffreicher. Sie brennen deshalb weniger leicht und müssen, wenn sie nicht russen sollen, auf Brennern mit stärkerer Luftzufuhr verbrannt werden.

Die Verbreitung des Erdöls in den geologischen Formationen.

Für die Frage der Erdölbildung kommt auch seine Verteilung in den verschiedenen geologischen Formationen in Betracht. Dabei ist bemerkenswert, daß die ältesten Bildungen, die archäischen, kein Erdöl enthalten, in ihnen aber auch jedwede Überreste organischen Lebens fehlen.

Hingegen tritt das Erdöl in einer der nächstältesten Formationen, im Silur, wenigstens in Nordamerika, auf, welche zugleich auch Reste einer reichen Fauna niederer Meerestiere aufweist, so insbesondere Trilobiten, Cystideen, Graptolithen und Nautiliden, auch die Anfänge der Brachiopoden und Panzerganoiden.

Sehr reich an Erdöl ist die folgende Formation des Devon, welche sowohl in Nordamerika als auch im nördlichen Rußland (an der Uchta) gewaltige Erdöllager führt. In bezug auf ihre Fauna schließt sie sich dem Silur an, doch treten außer den Versteinerungen der niederen Meerestiere, jedenfalls infolge zunehmender Landbildung, schon die ersten Anfänge einer Landflora auf. Im übrigen sind besonders reich vertreten die paläozoischen Korallen und Brachiopoden, auch die Panzerganoiden und die Trilobiten. Die Graptolithen dagegen sind im Aussterben begriffen.

In der Carbonformation tritt das Erdöl trotz stellenweiser reicher Meeresfauna fast vollständig zurück. Hier setzt bekanntlich eine gewaltige Kohlenproduktion ein, die auf die besondere üppig entwickelte Vegetation dieser Zeit zurückzuführen ist.

Auch in der nun folgenden Dyas (Perm) findet sich nur wenig Erdöl, was wiederum der großen Armut dieser Formation an Petrefakten entspricht. Letztere bestehen aus den hier ganz verschwindenden Resten der vorausgehenden paläozoischen Flora und Fauna, wenngleich hier auch schon die ersten Anfänge des Auftretens der Reptilien und die Amphibien reichlicher sich zeigen.

Die Trias ist ebenfalls arm an Erdöl, und da hier eine reiche Fauna vorhanden war, müssen unter der Voraussetzung der Bildung aus organischen Resten andere Ursachen für das Fehlen des Erdöls zugrunde liegen. Wenigstens tritt das Erdöl in der nun folgenden Formation des Jura und der Kreide, die reich an mariner Fauna sind, schon viel häufiger auf, wenngleich nach der Massenhaftigkeit des organischen Lebens jener Perioden besondere Ursachen für sein immerhin doch nur sporadisches Auftreten gesucht werden müssen.

Weitaus am verbreitetsten findet sich das Erdöl im Tertiär, was zwar in erster Linie mit der reichen Fauna und Flora dieser Formation im Zusammenhang zu stehen scheint, indessen im Vergleich zu den vorhergehenden, an Versteinerung ebenfalls reichen Perioden auf besonders günstige Bedingungen für die Entstehung des Erdöls zurückgeführt werden muß. Dazu zählt vor allem der in diese Zeit fallende Rückgang des Meeres, also das Heraustreten des Festlandes und der Gebirge mit dadurch bedingter Bildung gewaltiger Strandstriche, Buchten, zeitweise abgeschnürter Seebecken usw., die mit ihrer absterbenden üppigen Makro- und Mikrofauna die Voraussetzung für die Entstehung des Erdöls bildeten.

Von keinem Belang sind die ausnahmsweise beobachteten seltenen Erdölfunde in den neuesten Formationen des Diluviums und Alluviums.

Kosmischer Ursprung des Erdöls.

Bei dem großen Spielraum, den die Frage der Erdölbildung der Phantasie des menschlichen Geistes gewährt, greifen auch die Hypothesen über den Werdegang dieses Naturproduktes auf die weitesten Gebiete des Weltalls über und lassen dasselbe sich aus den Fernen des Weltraums oder aus den tiefsten Tiefen der Erde auf und in unserer Erdkruste verdichten. Andere wieder suchen das Erdöl auf die Lebewelt zurückzuführen, indem sie es als Reste derselben ansehen. Man kann dementsprechend zwischen einem kosmischen und einem terrestrischen Ursprung des Erdöls unterscheiden.

Die zuerst von *Boutigny* vertretene Idee, wonach im Weltall herumirrende Nebel oder Dämpfe von Erdöl sich in früheren Epochen der Erdgeschichte mit Wasserdämpfen der Erdatmosphäre niedergeschlagen haben sollen, findet bis in die neueste Zeit ihre Verteidiger, so durch *Brackenbusch, Harperath* u. a. *Adadurow* nimmt an, daß Wasserdampf bei sehr hoher Temperatur auf die freiliegenden Metallcarbide der noch in glühendem Zustand befindlichen Erdmasse eingewirkt, dadurch Acetylen und weiterhin die Kohlenwasserstoffe des Erdöls erzeugt habe, die dann später als Regen niederfielen. Derselbe erinnert daran, daß sowohl in den Spektren der Kometen als auch anderer Weltkörper Kohlenwasserstoffe nachgewiesen wurden. Nach *Sokoloff* sind die aus Kohlenstoff und Wasserstoff in kosmischen Vorgängen erzeugten Kohlenwasserstoffe in dem

Magma der Erdmasse zuerst in Lösung gegangen und hätten sich erst mit zunehmender Erkaltung und Erstarrung der Erde in Ölform ausgeschieden.

Alle diese Hypothesen sind nicht haltbar. Sie erklären z. B. nicht, wie es kommt, daß das Erdöl sich hauptsächlich nur in ganz bestimmten, weit voneinander getrennten Formationen vorfindet, weshalb nicht auch auf den ebenfalls niedergegangenen Wassermassen der Ozeane schwimmend, und weshalb es gerade in den ersten Erstarrungsmassen, den archäischen Schichten, fehlt u. a. m. Auch eine Reihe anderer Tatsachen, so der chemisch labile Zustand der Bestandteile des Erdöls, sein Gehalt an pyridinartigen Basen, an wachsartigen Esterresten, an optisch aktiver in hohen Temperaturen nicht beständiger Substanz u. a., wovon bei Besprechung der Emanationshypothese die Rede sein wird, schließen derartige Bildungsweisen aus.

Es kann deshalb als feststehend angesehen werden und wird zurzeit wohl auch von keinem namhaften Geologen oder Chemiker bestritten, daß diese Bildung des Erdöls auf unseren Planeten selbst zu verlegen und auf die Umwandlung hier schon vorhandener Stoffe zurückzuführen ist. Dabei sind es besonders zwei Richtungen der Erklärung des Vorganges, die schon seit Dezennien sich bekämpfen, von denen die eine das Erdöl aus unorganischem Ausgangsmaterial, hauptsächlich Wasser und Metallcarbiden, entstehen läßt, während die andere es als ein letztes Zusetzungsprodukt abgestorbener Lebewesen betrachtet.

Die Emanationshypothese.

Schon mehr als 100 Jahre sind vergangen, seit *Alexander v. Humboldt* (1804) im Hinblick auf die von ihm gemachte Wahrnehmung, daß in der Bai von Cuman in Südamerika in nicht großer Entfernung von heißen submarinen Quellen auch Erdöl auftritt, die Ansicht aussprach, das Erdöl sei das Produkt der Destillation aus Urgestein, es gelange somit aus sehr großen Tiefen durch eine Art vulkanischer Tätigkeit in Dampfform in die oberen Regionen der Erdkruste, woselbst es abgekühlt und verdichtet, in Lagern niedergeschlagen wird. Ähnliche Ansichten werden auch noch von anderen Forschern ausgesprochen, doch konnte irgend eine plausible Erklärung für den Bildungsvorgang im Erdinnern selbst nicht gegeben werden. Man begnügte sich mit dem Gedanken, das Erdöl steige dampfförmig aus tiefsten Tiefen unseres Planeten in die Höhe, ohne sich ein Bild davon zu machen, auf welche Weise ein so eigenartiges Kohlenwasserstoffgemisch wie das Erdöl dort entstanden sein könnte. Noch jetzt gibt es einzelne Anhänger dieser Theorie, indem von diesen besonders auf die Tatsache hingewiesen wird, daß wiederholt in Eruptivgesteinen, sogar in Laven kleine Einschlüsse von Bitumen, auch von Kohlenwasserstoffgasen aufgefunden worden sind. Dagegen weist unser bester Kenner der Erdölgeologie, Prof. *Höfer*, mit Recht darauf hin, daß mit den bei solchen Eruptionen

sehr häufig vorkommenden Durchquerungen erdölführender oder nur bituminöser Schichten, auch von Kohlenablagerungen, zufolge destruktiver Destillation jene Einschlüsse sehr wohl erst unterwegs aufgenommen sein können, wie dies z. B. für die Schlammvulkane außer Zweifel steht. Als absolut ausgeschlossen kann aber auch die Bildung kleiner Mengen solcher Kohlenwasserstoffe in der Tiefe der Erde keineswegs angesehen werden, wenngleich es doch sehr auffallend ist und im Widerspruch zu der vulkanischen Bildung der gewaltigen Erdöllager steht, daß jene bitumenartigen Produkte sich so äußerst selten und immer nur in so kleinen Mengen in den notorischen Eruptivgesteinen und in den Exhalationen von Vulkanen finden, sowie auch, daß in der nächsten Nähe tätiger Vulkane Erdöl kaum vorkommt. Ja selbst da, wo Erdöl sich unweit von Vulkanen findet, wie z. B. auf der Insel Java, hat man vergeblich versucht, einen Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen nachzuweisen. Endlich ist auch noch die Frage völlig unbeantwortet, wie man im Hinblick auf die Tatsache, daß die Erdöle fast ohne Ausnahme optisch rechtsdrehend sind und daß bei hoher Temperatur nicht bloß keine optisch aktiven Substanzen gebildet werden können, sondern bekanntlich sogar schon vorhandene in ihrem Drehungsvermögen vernichtet werden, die Rechtsdrehung der Erdöle erklären solle; auch die Anwesenheit von esterartigen Resten u. a. erklärt sich damit nicht. Kurz, die Annahme so hoher Temperaturen, wie sie für eruptische Produkte vorauszusetzen sind, ist unverträglich mit den Eigenschaften der Erdöle.

Weit besser begründet erscheint die sogenannte „unorganische Theorie", welche die Bildung des Erdöls auf die Einwirkung von Wasser auf die heißen Metallcarbide des Erdinnern zurückführt. Obgleich schon *Berthelot* für einen ähnlichen Ursprung eingetreten war, hat doch erst der bekannte russische Chemiker *Mendelejeff* dieser Theorie wenigstens vorübergehend eine allgemeine Geltung zu verschaffen gewußt. Er nimmt an, daß das Erdinnere gemäß dem berechneten spezifischen Gewicht der Barysphäre unseres Planeten von 7—8 in der Hauptsache aus Eisen und verwandten Metallen, wie Kobalt und Nickel bestehe, welche mit Kohlenstoff bei der hohen Temperatur jener Zonen die entsprechenden Metallcarbide bilden. So wie Calciumcarbid und Wasser Acetylen ($CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$) oder Aluminiumcarbid mit Wasser Methan ($Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$), so bildet nach ihm Eisencarbid mit Wasser die Kohlenwasserstoffe des Erdöls. In der Tat ist ihm die Darstellung eines erdölhaltigen Produktes auf dem angedeuteten Wege gelungen und hat auch fast gleichzeitig mit ihm der französische Chemiker *Cloëz* in ähnlicher Weise ölige Kohlenwasserstoffe durch Zersetzung von kohlenstoffreichem Spiegeleisen mit Schwefelsäure oder Salzsäure erhalten. Später trat *Moissan* für diese Hypothese ein, und mit noch mehr Nachdruck *Sabatier* und sein Mitarbeiter *Senderens* u. a. auf Grund ihrer klassischen Versuche der Bildung von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe und nach Bedürfnis aber auch der Naphtenreihe aus Acetylen und Wasserstoff unter Mitwirkung des Nickels als Katalysator.

Folgendes wurde bei den Versuchen festgestellt:

1. Leitet man Acetylen mit überschüssigem Wasserstoff bei mäßiger Temperatur über Nickel, Kobalt oder Eisen, so bilden sich neben Äthan flüssige erdölähnliche Nebenprodukte von der Beschaffenheit des pennsylvanischen, in der Hauptsache aus Methankohlenwasserstoffen bestehenden Erdöls.

2. Die durch Überleiten von Acetylen und Wasserstoff über Nickel bei 200° entstehenden Kohlenwasserstoffe geben bei weiterer Hydrierung mit überschüssigem Wasserstoff über Nickel ein dem kaukasischen Erdöl nahekommendes, in der Hauptsache aus Methankohlenwasserstoffen und Naphthenen bestehendes Produkt.

3. Wird das nach 1. dargestellte Produkt nachträglich mit überschüssigem Wasserstoff über Nickel oberhalb 300° hydriert, so resultiert ein Öl von der Beschaffenheit des galizischen Erdöls, welches dehydrierte Cyclohexane, also ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe enthält.

4. Durch Überleiten von Acetylen mit unzureichendem Wasserstoff über Nickel erhält man ein Öl, welches zwischen dem pennsylvanischen und kaukasischen Erdöl steht. Aus diesen Versuchen wird die Annahme abgeleitet, daß das Erdöl in folgender Weise gebildet worden sei: Im Erdinnern entwickelten sich durch Eindringen von Wasser und Zusammentreffen mit den freien Metallen der Alkalien und Erdalkalien oder deren Carbiden Wasserstoff und Acetylen, welche Gase dann bei ihrem Empordringen durch Metalle, wie Nickel, Kobalt, Eisen, katalytisch vereinigt und je nach relativen Mengen- und Temperaturverhältnissen zu Erdölen verschiedenen Charakters umgewandelt wurden.

Diese geistvolle, durch schöne Experimente gestützte Theorie hat zweifellos etwas sehr Bestechendes: sie gibt vor allem auch eine gute Erklärung für die Entstehung der verschiedenen Erdöltypen und sie hat deshalb zu Anfang ihres Auftretens der anorganischen Theorie wieder zahlreiche Anhänger zugeführt, trotzdem hauptsächlich die Geologen noch immer schwere Bedenken gegen ihre Richtigkeit geltend machten. Vor allem wäre, wenn das Erdöl durch Zusammentreffen eindringenden Wassers mit den heißen Metallcarbiden entstehen würde, eine fortwährende Nachbildung großer Erdölmassen zu erwarten, während es leider feststeht, daß erschöpfte Erdölgebiete sich keineswegs von unten her erneuern, oder es geschieht dies doch nur in dem sehr bescheidenen Maße, als sich in den erschöpften Bohrlöchern eine Zeitlang noch Ölreste aus dem umgebenden Gestein ansammeln. Man muß dabei sich vergegenwärtigen, daß die Bohrlöcher, in denen das Erdöl sich ansammelt und nach oben steigt oder gepumpt wird, nicht in mit Öl gefüllte unterirdische Hohlräume hineingeht, sondern nur in mehr oder weniger poröse Konglomeratgesteine, auch in zerklüftete oder rissige Gesteinsmassen endigt, aus denen das Öl durch inneren Druck in die Bohrlöcher gedrückt wird oder nur hineinsickert.

Es wäre ferner auch zu erwarten, daß Erdöl, wenigstens des öfteren, aus tiefgehenden Erdspalten aus dem Erdinnern hervordringen müßte, was

aber im allgemeinen nicht zutrifft, denn wenn auch an einzelnen Stellen sich Erdöl auf Spalten findet, so ist dies in Anbetracht der naheliegenden Möglichkeit, daß das Öl von der Umgebung in solche Spalten sickert, noch lange kein Beweis für das Hervordringen aus dem Erdinnern, zumal da gerade die tiefgreifendsten derselben immer ölleer sind. Bemerkenswert ist auch noch, daß *Rosenbusch* und *v. Kraatz* vergeblich versucht haben, in Dünnschliffen von Eruptivgesteinen Metallcarbide aufzufinden, sowie daß *Hahn* und *Strutz* experimentell nachweisen konnten, daß Metallcarbide mit trockenem Wasserdampf überhaupt keine Kohlenwasserstoffe liefern. Unerklärt bleibt endlich auch noch vom geologischen Standpunkt aus die Tatsache, daß sehr oft poröse zur Aufnahme des Erdöls sehr geeignete Schichten zwischen übereinander liegenden getrennten Öllagern sich befinden, durch welche das überlagernde Erdöl von unten aufsteigend, ohne hier zurückgehalten zu werden, hindurchgedrungen sein müßte.

Gegen die Emanationshypothese von *Mendelejeff* und ebenso gegen die von *Sabatier* sprechen aber außer den aufgeführten geologischen auch noch schwerwiegende Gründe chemischer Art. Sie erklärt ebensowenig wie die ältere Annahme einer vulkanischen Bildungsweise die Anwesenheit von wachsartigen Esterresten, die *G. Krämer* in verschiedenen Erdölen nachgewiesen hat, auch nicht die Anwesenheit hochmolekularer pyridinartiger Basen und vor allem nicht das optische Drehungsvermögen so viel wie sämtlicher Erdöle. Hier ist man zu der neuen Annahme genötigt, daß aus den unorganischen Ausgangsmaterialien des Wasserstoffes und des Acetylens sich optisch aktive, rechtsdrehende Verbindungen durch Autosynthese gebildet haben, während nach allen bisherigen Erfahrungen auf diesem Wege nur inaktive bzw. racemische Gemische, die keine Drehung zeigen, gebildet werden. Man könnte hier höchstens noch die weitere Hypothese einschalten, daß durch irgend einen orientierend wirkenden polaren Einfluß ursprünglich inaktive Stoffe bei ihrer Umbildung rechtsdrehend geworden seien, wofür aber zurzeit noch jede experimentelle Stütze fehlt. Ich war selbst anfänglich geneigt, eine solche Möglichkeit im Hinblick darauf zuzugeben, daß die Erdöle auffallenderweise durchweg rechtsdrehend sind, während pflanzliches und tierisches Rohmaterial sowohl zu rechtsdrehenden als auch zu linksdrehenden Erdölen führen müßte. Vorausgesetzt jedoch, daß die Annahme einer Bildung optisch aktiver Erdöle unter irgend einem einseitigen physikalischen Einfluß richtig wäre, müßten die Erdöle entweder a l l e rechtsdrehend oder a l l e linksdrehend sein. Wohl findet *Biot* unter seinen zahlreichen Beispielen optisch aktiver Substanzen ein Erdöl auf, welches linksdrehend sein soll; der von ihm angegebene Drehungswinkel (15·2°) ist aber für die Gesamtdrehung eines Erdöls so abnorm hoch, daß irgend eine Verwechslung wahrscheinlich ist, zumal da die Provenienz des Öles nicht angegeben wird und man in damaligen Zeiten auch andere Öle als Erdöl mit „Naphte“ bezeichnete. Indessen fand ich später bei genauer Untersuchung der Erdöle von der Insel Java, daß sie zwar im ganzen rechtsdrehend sind, daß aber unter den niedriger

siedenden Teilen sich auch linksdrehende Fraktionen befinden. Ähnliche Resultate ergaben dann auch Öle von Borneo, auch aus Argentinien, so daß eine Aktivierung des Erdöls durch einen einseitigen physikalischen Einfluß seine bestechende Beweiskraft verloren hat.

Man wurde dadurch zu der Anerkenntnis des Satzes gedrängt, daß, worauf zuerst *Walden* hingewiesen hat, das Drehungsvermögen der Erdöle auf die Ausgangsstoffe zurückgeführt werden müsse, aus denen sie sich gebildet haben und als welche nur tierische und pflanzliche Substanz in Betracht kommen kann, denn bis jetzt ist man nur aus diesen, oder mit Zuhilfenahme dieser, zu optisch aktiven Stoffen überhaupt gekommen. Die Vertreter der Emanationshypothese haben sich zwar damit zu helfen gesucht, daß sie die weitere Annahme einschalteten, die aus dem Erdinnern kommenden inaktiven Kohlenwasserstofföle seien durch Erdschichten hindurchgewandert, welche optisch-aktive Reste tierischer oder pflanzlicher Substanz enthielten und hätten aus diesen die optisch-aktiven Stoffe aufgenommen und mit sich fortgeführt. Abgesehen davon, daß dieser Ausweg im Grunde genommen die Heranziehung einer organischen Hilfshypothese bedeutet, man also ohne Zuhilfenahme pflanzlicher oder tierischer Reste bei der Erdölbildung nicht mehr auskommt, ist auch die ganze Erklärungsweise an sich eine überaus gekünstelte und wenig einleuchtende. Denn dabei muß man annehmen, daß alle Erdöle gewandert sind, während doch sicher sehr viele sich auf ursprünglicher oder wenig veränderter Lagerstätte befinden und somit keine Gelegenheit hatten, unterwegs aktive Stoffe zu extrahieren, trotzdem aber stark aktiv sind. Es wäre zudem auch ein mehr als merkwürdiger Zufall, wenn jedes Ölvorkommen von den großen Ablagerungen bis herunter zu den so zahlreichen kleinsten nur ganz sporadisch vorkommenden Einzeleinschlüssen zufällig Gelegenheit gefunden hätte, seine optisch aktive Substanz irgendwo herauszulösen.

Die organische Hypothese.

Bildung aus Pflanzen oder Tieren.

Weit mehr Anhänger als die Emanationshypothese fanden anfänglich die Ansichten, nach welchen die Bildung des Erdöls auf organische Reste zurückgeführt wird. Schon frühzeitig traten namhafte Forscher für dieselben ein. So war z. B. *Reichenbach*, der Entdecker des Paraffins, der Meinung, das Erdöl sei aus dem Terpentinöl vorweltlicher Pinien entstanden. Andere brachten seine Entstehung mit derjenigen der Steinkohlenlager in Zusammenhang, oder man nahm an, es habe sich aus Steinkohlen durch einen langsam verlaufenden Prozeß der trockenen Destillation gebildet. Insbesondere aber wurden Meerespflanzen im Hinblick darauf mit herangezogen, daß in Nordamerika das Erdöl in einer Formation, dem Devon, schon massenhaft auftritt zu einer Zeit, da noch kaum eine nennenswerte Landflora existieren konnte. Besonders Algenbildungen verschiedenster Art

glaubte man als das Urmaterial des Erdöls ansehen zu sollen, eine Auffassung, die übrigens auch in neuester Zeit wieder namhafte Verteidiger gefunden hat.

Vielfach führte man die Entstehung des Erdöls auch auf Sumpfpflanzen zurück; so z. B. nach *Binney* auf die Umwandlung von Torf, nach *Fegräus* und nach *Stahl* auf üppige Wucherungen von Diatomeen in zeitweise von dem Meere abgeschnürten Seebecken. Die letztere Annahme wird auf Grund von Untersuchungen mit einem Bitumen aus dem Moor von Ludwigshof in der Uckermark durch *G. Krämer* und *Spilker* eingehender begründet. Eine aus Diatomeenfett gebildete wachsartige Substanz, die im dortigen Seeschlick enthalten ist und die durch Druckdestillation leicht in Erdöl übergeht, soll danach das Ausgangsmaterial für die Bildung des Erdöls abgeben. Die Geologie lehnt allerdings diese Hypothese mangels der mit dem Erdöl sich findenden Kieselpanzerreste ab. Es wird aber weiter unten gezeigt werden, daß die *Krämer*sche Ansicht mit der Auffassung nahe übereinkommt, welche *Potonie* über die Bildung des Erdöls vertritt, nur daß dieser dabei die Diatomeen als Hauptrohmaterial verwirft und dafür andere Substanzen pflanzlicher und insbesondere tierischer Art als die Ausgangsstoffe ansieht.

Bildung aus Tierresten.

Unter den Vertretern der sogenannten organischen Hypothese, das heißt der Zurückführung des Erdöls auf umgesetzte Reste von Lebewesen, hat es stets auch eine große Zahl insbesondere namhafter Geologen gegeben, welche tierisches Rohmaterial als das Hauptsubstrat für die Bildung des Erdöls ansahen. Schon in den dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts trat *Leopold v. Buch* für die Bildung des Bitumens im Liasschiefer von Schwaben aus Tierresten ein, nach ihm auch *Quenstedt* u. a. Öleinschlüsse in den Hohlräumen von Gryphäen und Amoniten desselben Lias im nördlichen Baden zwischen Bruchsal und Heidelberg nächst der Eisenbahnstation Roth-Malsch zeigen nach meinen mit *E. Albrecht* ausgeführten Untersuchungen ähnliche Eigenschaften wie das Erdöl von Baku, und bei dem Reichtum des unmittelbar benachbarten Posidonienschiefers an tierischen Resten ist kaum eine andere Annahme zulässig, als daß das aus solchen Resten gebildete Erdöl in die Hohlräume jener Petrefakten nachträglich hineingepreßt worden ist.

Wurde anfänglich vorwiegend die Makrofauna für die Erdölbildung in Anspruch genommen, wie z. B. Fische, Saurier, Crustaceen, Weichtiere u. a., so wandte man sich auch in dieser Frage mit der Zeit mehr und mehr den Kleintieren zu. Reste solcher sind in dem Foraminiferenschlamm, den Korallenstöcken, dem Radiolarienschlamm, Schneckensand usw. reichlich vorhanden, wobei noch berücksichtigt werden muß, daß von den massenhaften kleinen Weichtieren des Meeres, insbesondere auch des Planktons, alle übrigen Spuren ehemaligen massenhaften Vorkommens verschwunden sind.

Höfer, welcher zu einer Zeit, da die *Mendelejeff*sche Hypothese zur Herrschaft gelangt war, dem organischen Ursprung aus geologischen Gründen wieder Geltung zu verschaffen wußte, macht für seine Ansicht auf folgende Tatsachen aufmerksam:

1. Wir finden Erdöl — überhaupt echte Bitumina — auf primärer Lagerstätte in Begleitung von tierischen Resten, während pflanzliche fehlen oder nur ganz untergeordnet vorhanden sind. Hierher gehört der Fischschiefer und die an Foraminiferen und Kriechspuren reichen Ölschichten der Karpathen, die bitumenreichen, zur Öl- und Paraffinerzeugung in Verwendung gestandenen liasischen Ölschiefer Schwabens und von Steierdorf (Südungarn), der Kupferschiefer Mansfelds, die von *F. Sterry Hunt* studierten Kalke nahe der Südgrenze Kanadas und viele andere.

2. Schichten, welche nur Pflanzen führen, sind nicht bituminös; sie werden es aber, wenn tierische Reste dazutreten.

3. Es läßt sich experimentell nachweisen, daß aus tierischen Resten Kohlenwasserstoffe sich bilden, welche dem Erdöle gleichen.

4. In Djebel Zeit (Ägypten) ist durch *O. Fraas*, durch *Sickenberger* und die ägyptische Geological Survey evident nachgewiesen worden, daß das in den dortigen Lagunen und Korallenriffen vorkommende Erdöl nur tierischen Ursprungs sein kann.

Gegen die animalische Theorie der Erdölbildung wurde indessen namentlich von chemischem Gesichtspunkte aus geltend gemacht, daß sie die wichtige Frage, wo kann bei dem relativen Reichtum der Tiersubstanz an stickstoffhaltigen Stoffen diese letztere geblieben sein, nicht zu beantworten imstande sei, zum mindesten müßte doch, so könnte man mit Recht sagen, das Erdöl relativ stickstoffreich sein, einen ähnlichen Gehalt an stickstoffhaltigen Basen, Pyridin-, Pyrrolbasen usw. zeigen, wie das durch Destillation von tierischem Material dargestellte Tieröl oder das Knochenöl. Die trockene Destillation einer größeren Partie getrockneter Fische ergab dann auch in der Tat ein solches stickstoffreiches Öl und den bekannten unangenehmen Geruch. Eine Erklärung jener auffallenden Erscheinung fand sich aber bald unter der Annahme, daß die angesammelten Tierleichen nach ihren beiden summarischen Hauptbestandteilen, stickstoffhaltige und stickstofffreie Substanz, sich in verschiedenen Zeitstadien zersetzen. Zuerst wandelt sich die ungleich zersetzlichere stickstoffhaltige Substanz — also vor allem die Proteinstoffe — durch Fäulnis in flüchtige Produkte um, die also verschwinden, während das weit beständigere stickstofffreie Fett zurückbleibt, um das Ausgangsmaterial für das Erdöl abzugeben. Es sei in dieser Beziehung an die Wahrnehmungen *Wetherills* erinnert, welcher aus fossilen Knochen des Bison Americanus noch einen organischen Rest mit 86·3% festen Säuren nebst etwas färbender Substanz, 10·1% Kalk mit einer Spur Phosphorsäuresalz und 3·6% flockiger organischer Substanz extrahieren konnte. Ferner fand derselbe in Gräbern als Verwesungsrückstand von Leichen, welche von fetten Personen herrührten, in nassem Boden einen wachsartigen Stoff, „Adipocire“ oder „Leichenwachs“, der

in der Hauptsache aus Fettsäuren (97—98%) besteht. Ein ähnliches Resultat erhielt er bei einem schon 10 Jahre verscharrt gewesenen Schaf. Ammoniak bzw. Stickstoff ließ sich in dem Rückstand nicht mehr nachweisen. Schon vorher hatte *Gregory* als Rest eines Schweines, welches 15 Jahre vorher eingescharrt worden war, ein Leichenwachs als Rückstand aufgefunden, welches zu $^1/_4$ aus Stearinsäure und $^3/_4$ aus Palmitinsäure (Margarinsäure) und Ölsäure bestand. Selbst die Knochen waren in diesem Falle, wohl durch Wasser und Kohlensäure umgesetzt, schon verschwunden. *Wetherill* zeigte auch noch, daß, wenn man Tiersubstanz, z. B. ein Ochsenherz, der Fäulnis künstlich unterwirft, die stickstoffhaltige Substanz ebenfalls verschwindet und lediglich das Fett zurückbleibt. Es mag dabei dahingestellt bleiben und ist auch gleichgültig, ob das „Leichenwachs" vielleicht auch geringe Beimischungen von Fettsäuren enthält, die durch Umsatz aus anderen Teilen der organischen Tiersubstanz, so insbesondere aus Eiweißstoffen gebildet sind; wichtig ist und darf als nachgewiesen gelten, daß die Fettstoffe und namentlich die der hochmolekularen Fettsäuren sich durch ganz besondere Dauerhaftigkeit auszeichnen, daß sie, günstige Bedingungen vorausgesetzt, selbst oder ihre nächsten Umsetzungsprodukte Jahrhunderte, ja Jahrtausende überdauern können. Nicht von Dauer an der Fettsubstanz ist lediglich der Glycerinrest der Fettsäure-Glycerinester (Glyceride). Schon durch Wasser allein, also auch in feuchtem Boden, wird, wie experimentell nachgewiesen ist, jener Rest als Glycerin abgespalten und gerät von Wasser aufgenommen in Verlust, während die Fettsäuren zurückbleiben.

Unter Voraussetzung eines solchen Verlaufes des Abbaus tierischer Rohstoffe war es deshalb von Wichtigkeit, daß es gelang, tierisches Fett, auch freie Fettsäuren, in „Erdöl" auf künstlichem Wege umzuwandeln und damit den experimentellen Nachweis der Überführbarkeit von Fettstoffen in Erdöl zu erbringen.

Diese Überführung gelingt leicht, wenn man irgend ein Fett, flüssig oder fest, oder auch Wachs einer Destillation unter starkem Druck unterwirft. Destilliert man Fette im Vakuum, also unter Minderdruck, so gehen sie großenteils unzersetzt über, destilliert man sie unter gewöhnlichem Atmosphärendruck, so bilden sie halbzersetzte, noch sauerstoffhaltige Produkte; nur wenn man sie unter Druck (mindestens 10—25 Atm.) destilliert, kann man, ehe die Fette der destruktiven Destillation unterliegen, eine so hohe Temperatur erreichen, daß sie die eigentlichen Endprodukte, ein Kohlenwasserstoffgemisch ergeben und daß der Sauerstoff in der Hauptsache als Kohlensäure und als Wasser ausgeschieden ist.

Spätere Versuche haben gezeigt, daß eine entsprechende Umwandlung der Fette auch eintritt, wenn man sie in geschlossenen Gefäßen längere Zeit auf 300—400° erhitzt, also ohne sie dabei zu destillieren. Es darf daraus geschlossen werden, daß eine analoge Umwandlung, nur viel langsamer, auch schon bei niederen Temperaturen unter Druck erfolgt und daß so die Fett- und Wachsstoffe allmählich in Erdöl übergehen.

Die in großem Maßstab mit einigen Faß Fischtran durchgeführten Versuche ergaben ein für die nähere Untersuchung hinreichendes Quantum „künstlichen Erdöls“, in dem zwar alle wesentlichen Bestandteile des natürlichen Erdöls, wie Methankohlenwasserstoffe, bis zu festem Paraffin, geringe Mengen Naphtene, sogar Benzolkohlenwasserstoffe, auch Schmieröle enthalten waren, das aber, jedenfalls zufolge der gewaltsamen Reaktion bei hoher Temperatur, auch erhebliche Mengen von flüssigen Olefinkohlenwasserstoffen aufwies. Von der Bedeutung dieser letzteren für die Bildung von Naphtenen und von Paraffinen wird weiter unten noch die Rede sein.

Auch eine große Zahl anderer tierischer und pflanzlicher Fettstoffe konnte in gleicher Weise in „künstliches Petroleum“ umgewandelt werden, so außer dem Tran die fetten Öle, wie Rapsöl, Baumwollsaatöl usw., ferner Hammeltalg, Schweineschmalz, Butter usw. und endlich auch freie Stearinsäure und freie Ölsäure. Waren die ersten Versuche der Umwandlung vorwiegend tierischer Rohstoffe in Erdöl aus dem Bestreben entsprungen, die von der Geologie an die Chemie gerichtete Frage zu beantworten, wie es möglich sei, daß die stickstofffreie tierische Substanz das stickstofffreie oder doch stickstoffarme Kohlenwasserstoffgemisch der natürlichen Erdöle bilden könne und war damit die Schwierigkeit einer annehmbaren Erklärung dieses Übergangs in befriedigender Weise beseitigt, so entbrannte gleich darauf in der Annahme, es solle nun die Teilnahme pflanzlichen Materials an der Erdölbildung überhaupt ausgeschlossen werden, ein neuer Kampf zwischen den Vertretern der Abstammung des Erdöls aus Tierresten einerseits und aus Pflanzenresten andrerseits. Mit gutem Grunde wurde aber geltend gemacht, daß selbstverständlich jedes Fett und jedes Wachs, gleichgültig, ob von Tier oder Pflanze herrührend, in Erdöl übergehen könne, daß aber gegenüber der alten vegetabilen Hypothese der Unterschied festgehalten werden müsse, daß nicht die Gesamtpflanzensubstanz das direkte Substrat für das Erdöl bilde, sondern in der Hauptsache nur die Fettsubstanz und daß also analog wie bei dem Tiermaterial auch bei den Pflanzen die Nichtfettstoffe — also vor allem die Pflanzenfaser — sich zuerst zersetzt haben müßten.

Diese Voraussetzung lenkte notgedrungen die Betrachtungen über eine mögliche Abstammung des Erdöls aus pflanzlichem Rohmaterial von der Makroflora auf die Mikroflora über, denn sowohl aus geologischen als aus chemischen Gründen war die ältere Annahme, wonach das Erdöl sich aus einer in der Hauptsache doch nur für das Festland in Betracht kommenden Makroflora (bzw. aus dieser entstandenen fossilen Kohlen) gebildet habe, nicht mehr haltbar. Anders mit der Mikroflora, so insbesondere den Algen verschiedenster Art und anderen Wasser- und Sumpfpflanzen, deren Nichtfettstoffe viel leichter der Zersetzung unterliegen und die sich teilweise durch hohen Fettgehalt auszeichnen.

Die über diese Frage angestellten Untersuchungen und Betrachtungen führten zu dem Ergebnis, daß sowohl tierische als pflanzliche, aber doch

vorwiegend die ersteren Stoffe, als das Ausgangsmaterial für das Erdöl zu betrachten sind.

Aber auch als tierisches Ausgangsmaterial kommt dabei in erster Reihe weniger die Makrofauna, als vielmehr (worauf zuerst *O. N. Witt* hingewiesen hat) eine Mikrofauna in Betracht, wenngleich auch Fische, Saurier, größere Weichtiere und andere beteiligt zu sein scheinen.

Bildung tierischer Massengräber. Immer wieder wird gegen die organische Hypothese, zumal gegen die Annahme tierischer Substrate, der Einwand erhoben, daß man sich von der so massenhaften Ansammlung tierischer Reste, wie sie zur Bildung eines natürlichen Erdöllagers erforderlich sind, keine plausible Vorstellung machen könne. Man muß aber dabei vor allem bedenken, daß Massenansammlungen organischer Substanz überhaupt nur zu Zeiten erfolgten, in denen einerseits die Voraussetzungen für eine besonders üppige Entwicklung der in Frage kommenden animalischen und vegetabilischen Ausgangsmaterialien (wie z. B. in der Zeit der Steinkohlenformation in bezug auf die Cryptogamen), andrerseits aber auch die zufälligen Bedingungen für Anhäufung und Erhaltung der abgestorbenen Tiere und Pflanzen geboten waren. Sind diese letzteren Bedingungen nicht gegeben, so wird trotz Reichtum von Flora und Fauna von der organischen Substanz nichts zurückbleiben, sondern sie wird in gleicher Weise wie auch heute noch vor unseren Augen im gewöhnlichen Betrieb des natürlichen Haushalts sich jahraus und jahrein in Zersetzungsprodukte auflösen, und nur die anorganischen Teile oder allenfalls Abdrücke der Organismen selbst als Beweis ihres ehemaligen Vorhandenseins zurücklassen.

So, dürfen wir deshalb annehmen, waren gerade nur in der Devon- und in der Tertiärzeit (analog wie im Carbon für die Cryptogamen der Steinkohle) die besonderen Bedingungen der Ansammlung fettreicher Organismen und der Erhaltung ihrer Fettstoffe gegeben, weshalb wir auch nur in diesen Formationen reichlichere Vorräte des daraus gebildeten Erdöls finden. Man darf sich dabei durch Einwürfe wie z. B. den Umstand, daß wir in unserer Zeit Ansammlungen von fettreichem tierischen Rohmaterial nicht wahrnehmen könnten, nicht irre machen lassen. Hatte sich doch zur Zeit der Kreide und der Trias ebenfalls ein reiches organisches Leben entfaltet und doch treffen wir darin weder Steinkohlenflöze wie in der Carbonformation, noch auch Erdöllager wie im Devon und Tertiär. Das organische Leben jener Formationen hatte eben seinen gewöhnlichen Lauf des Entstehens und Vergehens genommen, es verschwand, ohne Reste zu hinterlassen.

Ansammlungen für Kohlenbildung und für Erdölbildung kleineren Umfangs haben wir aber auch in anderen Formationen und in mehr oder weniger geringem Maße auch in unserer jetzigen geologischen Epoche zu verzeichnen. Man denke an die Torfbildungen und denke an die massenhaften Ansammlungen tierischer Substanz infolge von Überproduktion und abnormer Existenzvernichtung, wie sie an vielen Orten wahrzunehmen sind. So beob-

achtete *Andrussow* bei der Tiefseeforschung mit dem russischen Kanonenboot „Tschernomoretz“ im Jahre 1890 im Schwarzen Meer in Tiefen von 200 Faden schon so viel Schwefelwasserstoff, daß dadurch in den noch tieferen Regionen jedes organische Leben aufhörte. Schon bei 100 Faden Tiefe zeigt das Wasser deutlichen Schwefelwasserstoffgeruch. Das Auftreten dieses Gases wird auf in Zersetzung begriffene animalische Reste zurückgeführt, die auf dem Meeresgrund lagern. Das Schwarze Meer, in frühester Zeit mit dem Weltmeer in mehrfacher Verbindung, verwandelte sich in späteren Epochen in einen Binnensee, dessen Wasser durch fortwährenden Zufluß von Süßwasser allmählich entsalzt und so verdünnt wurde, daß das ganze Pontusbecken den Charakter eines brackischen Sees annahm, in dem sich eine entsprechende brackische Fauna entwickelte. Beim späteren Durchbruch des Bosporus wurde diese Fauna, deren Überreste dort noch überall in fossiler Form zu finden sind, durch das eindringende Salzwasser plötzlich vernichtet und geriet nun in Zersetzung. Dem gleichen Los verfallen die Kadaver auch der heutigen Fauna des Schwarzen Meeres, weil hier die Tiefseetiere, die in anderen Meeren die untersinkenden Reste aufzehren, wegen des Schwefelwasserstoffgehaltes des Tiefseewassers nicht existieren können.

Über einen interessanten Fall der Ansammlung mariner Tierreste berichtet derselbe Forscher. Die Bucht von Karabugas an der Ostküste des Kaspisees mit salzreichem Wasser steht nur durch einen verhältnismäßig engen Kanal mit dem Kaspisee in Verbindung. Kommen nun die Fische aus dem schwach salzigen brackischen Wasser des Kaspisees in das salzreichere Wasser der Bucht, so sterben sie ab, was namentlich zur Laichzeit im März massenhaft erfolgen soll. Am Ufer und auch in der Tiefe der Bucht sammeln sich, da auch die Aasfresser beim Hineinkommen in das salzreiche Wasser getötet werden, Tierreste aller Art in großen Massen an und werden teils durch Sedimente aus dem Wasser, teils durch angewehten Sand des umgebenden Wüstenlandes bedeckt und können auf diese Weise bituminöse Sedimentärbildungen liefern, aus denen später Erdöl entsteht.

Bei dem Umwandlungsprozeß dürfte auch die Anwesenheit salzreichen Wassers nicht ohne Bedeutung sein, denn würde unter gewöhnlichem Wasser eine rasche Zersetzung vor sich gehen, durch welche unter Mitwirkung des im Wasser gelösten Sauerstoffs auch das Fett der Zersetzung unterläge, so tritt dies in salzreichem Wasser nicht ein, weil der hohe Salzgehalt den Verwesungsprozeß insolange hemmt, bis die Tierreste durch aufgelagerten Schlamm überdeckt sind. Fettstoffe besitzen ja nur dann jene enorme Beständigkeit, wenn sie vor Berührung mit Luft geschützt sind; Wasser allein verseift sie nur unter Ausscheidung des Glycerins und Hinterlassung der Fettsäure, was durch lang andauernde Einwirkung von Wasser auf Talg auch experimentell bestätigt ist *(Jünnemann)*. Wie auch in Steppenseen Ostafrikas solche Ansammlungen einer üppigen Fauna (neben Algenbildungen) entstehen können, läßt sich einem Berichte Prof. *Yngve-Sjöstedts* (Deutsche Kolonialzeitung, 1909, S. 433) entnehmen.

Auch am Roten Meere, an dessen Korallenküste an mehreren Stellen (Gemsah, Gebel-Zeit) ein Erdöl gefunden wird, welches nach unseren Untersuchungen noch relativ viel stickstoffhaltige Basen enthält, geht anscheinend bis auf die jetzige Zeit ein Petroleumbildungsprozeß vor sich. Man geht dabei von der Annahme aus, daß sich in Meeresbuchten oder abgeschlossenen Meeren unter sehr günstigen klimatischen Bedingungen ein derartig intensives marines Leben entwickle, daß Produktion und Konsum in Mißverhältnis geraten in dem Sinne, daß die Aasfresser die untersinkenden Tierleichen nicht mehr bewältigen und vernichten können. Das Rote Meer mit seinem gegen den Indischen Ozean schmalen und durch Inseln und Untiefen teilweise verengten Eingang ist als eine solche Bucht in großem Maßstab anzusehen, und in der Tat zeigt es eine ganz enorme Fülle von Seetieren, vor allem Fischen, verschiedenster Art. Besonders aber in einzelnen Buchten dieses Meeres, in denen der Salzgehalt bis über 7%, also sehr erheblich, über den des benachbarten Meeres steigt, ist jene Überproduktion als vorhanden anzunehmen, infolge deren sich dort Massengräber von untersinkenden Tierleichen bilden, die schließlich zu Erdöl werden. Im ganzen Roten Meere hat man wiederholt auf dem Wasser schwimmendes teerartiges Erdöl wahrgenommen, wobei man sich erinnern darf, daß auch schon der Salzgehalt des Roten Meeres (4·5%) den des benachbarten Indischen Ozeans um 1% überschreitet, so daß dasselbe eine Art großer natürlicher Falle für alles marine Leben der Umgebung bildet. Solche Verhältnisse dürften wohl auch noch an anderen Stellen obwalten und haben in gewissen früheren Perioden unter noch günstigeren klimatischen und örtlichen Bedingungen aller Wahrscheinlichkeit nach in erhöhtem Maße gewaltet und zur Bildung von Erdöllagern Veranlassung gegeben.

Auch die Asphaltablagerungen (Reste von Erdöl) des Toten Meeres werden auf einen gleichen Ursprung zurückgeführt.

Nicht selten dürften auch plötzliche Vermischungen von salzigem und Süßwasser zur Bildung von Massengräbern in früheren Perioden geführt haben, wie sie nachweislich noch heutigen Tages dazu führen. So ist im Jahre 1825 in Linfjord in Dänemark das Meerwasser infolge einer Sturmflut in das Süßwassergebiet eingedrungen, infolgedessen die ganze Süßwasserfauna getötet wurde. Auch berichtet *Agassitz*, welcher auch noch Mitteilungen über plötzliches Absterben von Seetieren aus anderen Ursachen macht, daß z. B. durch den alljährlich zur Regenzeit erfolgenden Austritt des Wassers aus dem Everglades, ein 275 *m* langer, 96 *m* breiter, teichartiger Sumpf an der Küste von Florida, eine sich regelmäßig wiederholende massenhafte Vernichtung von Fischen und anderen Tieren stattfindet. Ähnliche Verhältnisse hat *Peckham* an der kalifornischen Küste durch eintretendes Schlammwasser beobachtet, ebenso *Lyell* an dem in das Meer sich ergießenden Schlammwasser des Shebenacadieflusses, ein Vorgang, in welchem derselbe ausdrücklich ein Beispiel für die Massenvernichtung von Seetieren erblickt.

Die Bildung der großen Erdölablagerung, die sich längs der Karpathen von Galizien über Rumänien und die Krim, dann längs des Kaukasus über

Apscheron (Baku), unter dem Kaspisee hinweg durch Transkaspien bis zum Aralsee und wahrscheinlich noch weiter hinzieht, wird auf ein dort zur Tertiärzeit vorhanden gewesenes großes Meer mit überreicher Fauna zurückgeführt, aus dessen Sedimenten, als das Meer zurücktrat, die erdölbildenden Schichten entstanden.[1])

Nimmt man zu alledem die von *Höfer* stets mit Recht hervorgehobene Tatsache, daß die Erdöllagerstätten sehr häufig überaus reich an Resten mariner Fauna sind und daß die Art dieser letzteren auf die Nähe von Küsten hinweist, so dürfte damit die Frage nach der Bildungsweise von tierischen Massengräbern als beantwortet gelten, zumal wenn man sich in den besonderen geologischen Perioden der Bildung unserer großen Petroleumlager die Bedingungen zur Herbeiführung von Erscheinungen der angeführten Art noch erheblich günstiger gestaltet denken darf als in der Jetztzeit. Hat man doch beispielsweise im erdölreichen Tertiär mit einer durch das tropische Klima überaus hochgesteigerten Entwicklung der Flora und Fauna zu rechnen, wodurch die Bedingungen zur Bildung von Massengräbern infolge von Überproduktion durch natürliche Fallen usw. viel günstiger waren.[2])

Massenansammlungen fettreicher und wachsreicher Pflanzen.

Ansammlungen von Pflanzenresten finden zwar auch in unserer derzeitigen Periode, namentlich in den Torfmooren, statt. Doch dürfen solche aus weiter unten zu erörternden Gründen nicht als Ausgangsmaterial für Erdöl angesehen werden. Höchstens könnten vielleicht ausnahmsweise aus sehr wachsreichen Sumpfpflanzen Anreicherungen wachsreicher Reste entstehen, die unter Umständen zur Erdölbildung führen. Alle Begleiterscheinungen sprechen aber nicht dafür. Vielmehr dürften mehr nur fettreiche Algen und andere kleinpflanzliche Arten in Betracht kommen. Wie man

---

[1]) Daß auch durch besondere Katastrophen Massentötungen marinen Lebens erfolgen, unterliegt keinem Zweifel und dadurch kann lokal das Rohmaterial zur Erdölbildung geliefert werden. So teilt *Ochsenius* mit, daß im Jahre 1897 an den Ufern des Ob und des Irtisch sich ein 2500 *km* langer, bis zu 5 *m* ansteigender Leichensaum toter Fische hingezogen habe, daß im Jahre 1880 im Mexikanischen Meerbusen kranke größere Schildkröten eine Strecke von 275 *km* bedeckten und daß im Jahre 1882 ein Leichenfeld von Fischen (Lopholatilus chamaeleonticeps) auf eine Strecke von 230 *km* durchfahren wurde. Weiter berichtet *Ilg*, daß er auf einer Reise von Abessinien eine weite Strecke des Roten Meeres braunrot gefärbt und mit toten Fischen bedeckt fand, die gegen das afrikanische Ufer getrieben, dortselbst sich ablagerten und einen so üblen Gestank verursachten, daß sie vergraben werden mußten. Daß auch submarine Vulkanausbrüche Massentötungen verursachen können, ist leicht begreiflich. Man erinnert sich, daß bei dem letzten gewaltigen vulkanischen Ausbruche auf Hawai das Meer in der Umgebung der Insel auf große Strecken mit toten Fischen bedeckt war.

[2]) Einen interessanten Bericht über die im Tertiär der pazifischen Küste Nordamerikas hochentwickelte Fauna bringt neuerdings *Ralph Arnold* (Journ. Geol. 17, 1909, Nr. 6). Dieselbe ist durch die ehemalige Bildung von Buchten und abgeschnürten Seen infolge des zurücktretenden Meeres hervorgerufen und steht im Zusammenhang mit den Erdöllagern Californiens und anderen Gegenden des Westens.

sich die Bildung solcher bituminöser Lager nach *O. N. Witt, Stahl, Krämer* etwa zu denken hat, ist schon weiter oben kurz erwähnt worden. In allen Fällen handelt es sich um analoge Bildungen wie bei den Torfmooren, um üppige Wucherungen von Algen in salzigen oder brackischen Wässern, dauernd oder vorübergehend abgeschnürten Seebecken, auch in Seen und Sümpfen des Binnenlandes, aus denen Generationen über Generationen sich entwickeln, ihre Zellsubstanz allmählich zersetzen und das Fett bzw. Wachs zurücklassen. *Krämer* hat speziell auch für das auf diese Art gebildete Wachs des Seeschlickbitumens, das sich nach seiner Ansicht aus Diatomeenfett gebildet hat, die Überführbarkeit in Erdöl durch Druckdestillation nachgewiesen.

Ein sehr schönes Beispiel von Fettansammlung in Süßwasserseen verdanken wir *Potonie*, auf dessen Veranlassung ich nachweisen konnte, daß die auf dem Wannsee bei Berlin vorhandene Ölalge, die sogenannte Wasserblüte (Microcystis flos aqua) einen Fettgehalt von 20 und mehr Prozenten aufweist. Mein Mitarbeiter *Goedicke*, welcher auf meine Anregung Untersuchungen mit derselben Alge an einem Wassersumpf in Ungarn (bei Trencsen) anstellte, fand, daß eine Wasserblüte, die ganz frisch 10% Fett enthielt, in schon teilweise zersetztem Zustande einen Fettgehalt von 18% zeigte. Da es zahlreiche Fettalgen gibt, und da dieselben in früheren Perioden wiederholt üppig gewuchert haben, so ist ohne Zweifel auch mit diesem Ausgangsmaterial für das Erdöl zu rechnen, und jedenfalls kann ihr Verhalten, die relative Fettanreicherung, als typisch für das erste Zersetzungsstadium pflanzlicher Reste angesehen werden. Während aber organische Tierreste, wenn sie überhaupt unter Bedingungen gelangen, unter denen sie erhalten bleiben, nur zu Erdöl als Endprodukt führen und nicht zu Kohlen, kann das Pflanzenmaterial je nach Zusammensetzung und späteren Bedingungen des Abbaues entweder zu Kohlen oder auch zu Erdöl werden. Cellulosereiche fettarme Pflanzen werden Kohlen bilden können (sie können natürlich auch, wie man dies jahraus jahrein beobachtet, ganz verwesen und verschwinden), relativ cellulosearme, dagegen fettreiche Pflanzen, darunter also vor allem niederorganisierte Algen, Diatomeen etc. bieten, sofern sie vor völliger Zersetzung durch Luftabschluß genügend geschützt sind, die Vorbedingungen, sich zu Erdöl abzubauen.

Potonie hat in dieser Richtung interessante Untersuchungen ausgeführt, auf Grund deren er in zutreffender und durch eingehende Beobachtungen und Experimente gestützter Weise zwischen dem Inkohlungsprozeß und dem Bituminierungsprozeß unterscheidet, von denen der erstere von Land- und Sumpfpflanzen über die Humussubstanzen zur Braunkohle und Steinkohle, der letztere von einer fetthaltigen Wasserfauna und -flora über die Faulschlamm-(Sapropel)-Gesteine zum Bitumen bzw. Erdöl führt. Entsprechend den dabei stattfindenden chemischen Vorgängen haben *Stremme* und *Späte* in den Humusgesteinen mit zunehmendem Alter Abnahme des Wasserstoffgehaltes, in dem Faulschlammgestein Zunahme des Wasserstoffgehaltes gegenüber dem Kohlenstoffgehalt auf dem Weg der Analyse nachweisen können.

Aus welchen Bestandteilen der Pflanzen- und Tiersubstanz bildet sich nun aber das Erdöl?

Daß daran vor allem die Fette und Wachse beteiligt sind, ist bereits hervorgehoben, auch ist die direkte Überführbarkeit derselben in Erdöl experimentell dargetan worden. Der mutmaßliche Chemismus des Abbaues bis zu den Kohlenwasserstoffen des Erdöls soll jedoch weiter unten noch eingehender erörtert werden.

Daß sich an der Erdölbildung in besonderen Fällen ätherische Öle, auch Harze und Balsame beteiligen, ist selbstverständlich. Doch kommen diese für die Massenbildung nicht in Betracht; nur kann vielleicht da oder dort die Zusammensetzung einzelner Öltypen durch ausnahmsweise hohen Gehalt an Edukten dieser Rohstoffe, wie z. B. an Terpenen, lokal beeinflußt sein. Gegen eine Massenbeteiligung dieser Stoffe spricht aber schon die Tatsache der fast ausnahmslosen Rechtsdrehung der natürlichen Erdöle, während Harze, Balsame und ätherische Öle sowohl rechts- als linksdrehend sind und wohl auch zu entsprechenden Erdölen hätten führen müssen.

Die Eiweißstoffe. Dieselben sind in relativ bedeutender Menge in dem tierischen, immer aber auch in dem pflanzlichen Urmaterial vorhanden. Nach der oben gegebenen Darlegung verschwindet zwar im ersten Umsetzungsstadium der Rohstoffe gerade diese stickstoffhaltige Substanz und bleiben in der Hauptsache nur die Fette zurück, um später das Erdöl zu geben, immerhin jedoch lassen sich aber trotzdem fast in allen natürlichen Erdölen noch kleine Reste stickstoffhaltiger Basen nachweisen, die als die letzten Zersetzungsprodukte der Eiweißstoffe des Ausgangsmateriales anzusehen sind. Sie bilden eines der Hauptargumente für die organische Bildungstheorie und gegen die Emanationstheorie.

Nach *Neuberg* sind die Eiweißstoffe auch in erheblicherem Maße an der Bildung der Kohlenwasserstoffe des Erdöls beteiligt. Er weist auf den möglichen Abbau derselben über die Aminosäuren zu Fettsäuren hin, die dann mit den übrigen Fettresten das Erdöl bilden. Da er aber auch die optisch-aktiven Bestandteile des Erdöls auf solche Spaltprodukte des Eiweißes zurückführt, so erklärt sich damit nicht in genügender Weise die fast ausschließliche Rechtsdrehung der natürlichen Erdöle. Unter diesen müßten sonst, da viele Eiweißstoffe auch linksdrehende Spaltprodukte liefern, auch linksdrehende oder doch hin und wieder linksdrehende Erdöle und Erdölfraktionen nachzuweisen sein, was bekanntlich zu den äußerst seltenen Ausnahmen gehört. Ebenso lassen sich die großen Mengen hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, namentlich die Paraffine, nicht aus Eiweiß herleiten, weil dieses bei seiner Spaltung in der Hauptsache nur zu niederer molekularen Fettsäuren führt. Daß aber die Eiweißstoffe in geringem Maße an der Bildung der Erdölkohlenwasserstoffe beteiligt sind, ist nicht unwahrscheinlich und auch schon früher von mir zur Erklärung des Gehalts vieler Erdöle an Benzolkohlenwasserstoffen — durch Überführung der den Spaltprodukten des Eiweißes nahe stehenden Phenylessigsäure durch Druckerhitzung

in Toluol — experimentell begründet worden. In allen diesen Fällen kann es sich indessen immer nur um geringe Mengen der Hauptkohlenwasserstoffe oder um Nebenbestandteile des Erdöls handeln, die sich aus Eiweiß bilden.

Die Kohlehydrate, insbesondere die Cellulose, auch Stärkemehl und Zucker, spielen in bezug auf ihre Menge in den Pflanzenresten ungefähr dieselbe Rolle wie die Proteinsubstanz in den tierischen Resten und wir nehmen in Analogie damit auch bei der Bildung des Erdöls aus pflanzlichem Rohmaterial an, daß zunächst die Kohlehydrate durch Verwesung vernichtet werden und in der Hauptsache nur die Fette und Wachse zurückbleiben. Daß auch noch andere Dauerstoffe zurückbleiben können, ist weiter unten erörtert; sie spielen aber in bezug auf die Massenbildung keine Rolle.

War man früher der Ansicht, daß das Erdöl aus der eigentlichen Zellsubstanz der Pflanzen bzw. den daraus gebildeten Steinkohlen durch trockene Destillation entstanden sei, so hat man diesen Gedanken im Hinblick darauf wieder aufgeben müssen, daß ein solcher Prozeß die Bildung bedeutender Rückstände von Kohle oder Koks voraussetzt. Erdöllager stehen aber nachgewiesenermaßen weder mit Steinkohlenlagern in irgend einem genetischen Zusammenhang, noch auch finden sich im Zusammenhang damit jene zu erwartenden kohligen Rückstände.

Vielfach begegnet man auch der Meinung, die Kohlehydrate, also die Holzfaser (Cellulose), Stärke etc. könnten an sich „bituminisieren", wobei man sich wohl auch auf die wachsartigen Massen der Torfmoore, auf das Mineralwachs der Braunkohle und das Bitumen der Steinkohle bezieht. Es unterliegt aber kaum einem Zweifel, daß diese bitumartigen Bildungen nicht auf die Holzfaser, sondern auf Beimischungen von Harzen, pflanzlichen und tierischen Fetten, Ölen und Wachsen in den betreffenden Organismen zurückgeführt werden müssen, daß sie somit nur einen Rückstand und keine Neubildung bedeuten. Auch die Zuhilfenahme einer fermentativen Wirkung steht völlig in der Luft, fehlt es doch bis jetzt an einer experimentellen Stütze für die Annahme eines solchen Überganges von Kohlehydrat in flüssige und feste Kohlenwasserstoffe durch Gärung. Höchstens wäre daran zu denken, daß die Kohlehydrate durch Bakterienwucherungen aufgezehrt und teilweise in Bakterienfett umgewandelt werden, welches dann wie alles übrige Fett Erdöl bilden könnte. Das wäre aber dann vom chemischen Gesichtspunkt aus genau genommen doch eine Bildung des Erdöls aus Fett.

Daß die letzten Zersetzungsprodukte auch noch von anderen Bestandteilen tierischer und pflanzlicher Substanz, von Gerbstoffen, Gummistoffen, Chitin u. a. m., in dem natürlichen Erdöl, das ja auch noch eine Reihe akzessorischer Bestandteile aufweist, angesammelt sein können, unterliegt keinerlei Zweifel, es ist aber schwer, den Zusammenhang der meisten dieser Substanzen gegenseitig festzustellen. Nur bezüglich des Cholesterins, eines im tierischen wie im pflanzlichen (hier als Phytosterin bezeichnet) Organis-

mus überaus verbreiteten, in vielen Fetten zu mehreren Prozenten ansteigenden hochmolekularen, sehr beständigen Alkohols, sind wir zu der Annahme berechtigt, daß es das Hauptsubstrat für die Bildung des optischaktiven Bestandteils des Erdöls abgegeben hat. Davon wird weiter unten bei Besprechung der optischen Aktivität des Erdöls noch eingehender die Rede sein.

Alle Eigenschaften der Erdöle, insbesondere aber die chemische Natur ihrer Bestandteile sowie auch der Zusammenhang dieser mit der optischen Aktivität sprechen somit für die Annahme, daß sie sich in der Hauptsache aus den Fettstoffen und deren stetem Begleiter, dem Cholesterin, untergegangener Lebewesen gebildet haben.

Die chemischen Prozesse des Abbaus der Fettstoffe zu den Kohlenwasserstoffen des Erdöls.

In dem vorliegenden Abschnitt ist dargetan, daß es vor allem die Fettstoffe (inklusive Wachsstoffe) tierischen und pflanzlichen Rohmateriales sind, aus denen sich das Erdöl gebildet hat. Es ist bereits auch ausführlich entwickelt worden, daß bei diesem Vorgang die Nichtfettstoffe, also vornehmlich die Eiweißstoffe und die Kohlehydrate (Holzfaser etc.) im ersten Stadium der Zersetzung durch Verwesung verschwinden und in der Hauptsache nur die Fettstoffe zurückbleiben, sowie auch, daß es gelungen ist, diese letzteren durch Destillation oder auch bloßes Erhitzen unter starkem Druck in künstliches Erdöl umzuwandeln.

So einfach und gleichmäßig spielt sich nun aber dieser Vorgang in der Natur selbstverständlich nicht ab. Namentlich bei der Umwandlung der Fettstoffe in Erdöl haben wir mit anderen Bedingungen, vor allem mit weniger hohen Temperaturen zu rechnen. Auch gibt es bekanntlich Erdöle sehr verschiedenartiger Zusammensetzung, so daß wir es unter der wohl nicht unrichtigen Annahme ungefähr gleichartigen Rohmaterials mit sehr verschiedenen äußeren Bedingungen, die bei der Umwandlung geherrscht und die Natur der Endprodukte beeinflußt haben, zu tun haben. Vertreter der Ansicht, daß die Verschiedenheit der Erdöltypen in der Hauptsache auf entsprechend verschiedenes Ausgangsmaterial, wie z. B. verschiedene Fettarten, zurückzuführen sei, gibt es zurzeit kaum mehr.

Über die ersten Abbauphasen der Fettstoffe kann man sich leicht ein zutreffendes Bild machen. Die unter Wasser oder wenigstens als nasser Schlamm abgelagerten und mit Ton vermischten organischen Reste erleiden die Bituminierung: die Nichtfettstoffe verwesen, die Fette verseifen durch die Wirkung des Wassers unter Ausscheidung der Fettsäuren. Dabei kann natürlich auch Fermentwirkung beteiligt sein, wird doch neuerdings die Verseifung von Fetten zum Teil fabriksmäßig mittelst Fermenten (Verfahren z. B. von *Connstein*) durchgeführt.

Es folgt die Abspaltung von Kohlensäure, wahrscheinlich auch von etwas Wasser. Wenn dieser Prozeß sehr langsam und bei niederer Tem-

peratur erfolgt, so kann ein festes Kohlenwasserstoffgemisch der ungefähren Beschaffenheit des Ozokerits entstehen. erfolgt er aber bei erhöhter Temperatur und wird dadurch beschleunigt, so kann schon im Sinne der Spaltung des festen Paraffins durch Erhitzen unter Druck nach *Thorpe* und *Young* ein Gemisch von dünnflüssigen bis dickflüssigen und noch festen Kohlenwasserstoffen der Paraffin- und der Olefinreihe, also auch schon von Schmierölen. gebildet werden. Dieser Vorgang, der unter Druckerhitzung mehr oder weniger rasch verläuft, muß in fast unendlich langer Zeit auch bei nur wenig gesteigerter Temperatur vor sich gehen. Temperaturschwankungen müssen aber bei den fortwährenden, wenn auch langsam verlaufenden Dislokationen unserer Sedimentärschichten immer in Rechnung gezogen werden. Hieraus ist zu entnehmen, daß die gegen meine Erklärung des Überganges organischer Reste in Erdöl wiederholt erhobene Einwendung, so hohe Temperaturen (300—400°), wie ich sie zur Überführung von Fetten in Erdöl anwenden müsse, könne man bei der Bildung des natürlichen Erdöls nicht annehmen, hinfällig ist. denn ein Prozeß, der unter bestimmtem Druck bei höherer Temperatur rasch verläuft, kann, zumal wenn er irreversibel ist, im Laufe von Jahrtausenden auch bei erheblich niederer Temperatur vor sich gehen. Er wird eben schließlich an einem Beharrungszustand anlangen, der den äußeren Bedingungen entspricht, unter denen das Erdöl sich jeweils befindet.

Selbst aber bei einer Tiefenstufe von 30 *m* (1° Temperaturzunahme auf je 30 *m* Tiefe) kommt man, abgesehen davon, daß auch erheblich kleinere Stufen als 30 *m* beobachtet sind, für die in Frage kommenden Schichten leicht in Tiefen hinein, deren Temperatur 100 bis sogar 200° höher ist als die Erdoberfläche. Sinken aber die bitumenführenden Schichten auch nur für vorübergehende Epochen in solche Tiefen hinunter, so wird natürlich der Erdölbildungsprozeß ganz wesentlich beschleunigt und in bezug auf die Produkte modifiziert. Daß durch stattfindende Verwerfungen, durch Erdbeben und andere, auch vulkanische, Einflüsse lokale und vorübergehende Steigerungen des Druckes und der Temperatur verursacht werden und in benachbarten bituminösen Schichten zu Erdölbildung Veranlassung geben können, bedarf keiner näheren Begründung. Vielleicht hängen damit auch die magnetischen Störungen zusammen, die man neuerdings bei Petroleumlagern beobachtet hat, da bekanntlich starke Verwerfungen auch mit magnetischen Störungen in Verbindung zu stehen pflegen.

Ob in diesem Stadium der Zersetzung, der Umwandlung der Fettreste in Kohlenwasserstoffe, noch eine Mitwirkung von Fermenten anzunehmen ist, muß dahingestellt bleiben. Nach den bisherigen Erfahrungen ist eine solche nicht wahrscheinlich, denn mit Ausnahme der Bildung von Methangas bei den verschiedenartigsten Verwesungsprozessen und des Nachweises der Bildung minimaler Mengen von Styrol aus Zimtsäure (*Oliviero, Ripke*) durch die Wirkung der Enzyme von Penicillium glaucum und Aspergillus niger sind analoge Prozesse dieser Art kaum bekannt. Man könnte nur noch an die von *Weinland* beobachtete Spaltung der Fettsäuren des

im Brei der Puppen von Calliphora enthaltenen Fettes denken. wobei aber allerdings ohne Bakterientätigkeit Kohlensäure und Wasserstoff entwickelt wird und daneben ein Kohlenwasserstoffrest entstehen soll.

Wenn übrigens, wie in den meisten Fällen, die Umwandlung der Fettreste in Kohlenwasserstoffe in großen Tiefen vor sich geht. so ist eine Mitwirkung von Bakterien auch schon deshalb kaum anzunehmen, weil in 3—6 *m* Tiefe der Boden gewöhnlich keimfrei ist (*A. Gärtner*, Leitfaden der Hygiene. 4. Aufl.. 91). Jedenfalls aber muß die Bildung der leichtflüchtigen Teile — und damit auch der meisten übrigen — der Erdöle in große Tiefen und außer Kommunikation mit der Atmosphäre verlegt werden, denn anderntalls würden die nebenbei stets gebildeten und gleichzeitig sich fast stets auch noch vorfindenden Gase und leichtflüchtigen Öle verschwunden sein müssen. Sie sind aber bekanntermaßen zumeist unter sehr hohem Druck eingeschlossen, kommunizieren also nicht mit der Atmosphäre.

Wenn man sich einen bei nur wenig erhöhter Temperatur vor sich gehenden normalen Abbau der nach dem Wegfaulen der Nichtfettstoffe (Eiweiß. Zellsubstanz) restierenden Fette vorstellt. so führt dieser ohne Schwierigkeit zu den hochmolekularen Kohlenwasserstoffen. die in ihrer Zusammensetzung auf die meist verbreiteten fetten Säuren. die Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure, hinweisen. Es mögen dies jene ozokeritartigen Zwischenprodukte sein, welche zuerst *Zaloziecki* und nach ihm auch sehr viele andere Geologen und Chemiker angenommen haben. Aber dabei bleibt der Prozeß nicht stehen. Er führt entweder nach unendlich langer Zeit oder, was naheliegender, durch eintretende Temperatursteigerung zum Zerfall dieser hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, so daß neben leichten Methanölen (Pentan. Hexan etc.) auch Olefine gebildet werden müssen.

Und diese Olefine sind es, aus denen sich, wie gezeigt werden soll, aller Wahrscheinlichkeit nach sowohl Schmieröle als auch die Naphtene bilden. Hiernach kann man sich über die Entstehung der einzelnen wichtigsten Kohlenwasserstoffgruppen der Erdöle etwa folgende Vorstellung machen:

Die Methanhomologen sind, insoweit es sich zunächst um die festen Paraffine handelt, ein direktes Abbauprodukt der Fette bzw. der daraus gebildeten Fettsäuren:

Z. B.: Stearinsäure → Paraffin

$$C_{17}H_{35}.CO_2H \longrightarrow C_{17}H_{36} + CO_2$$

Die flüssigen Methanöle (flüssigen Paraffinkohlenwasserstoffe) dagegen, welche den Hauptbestandteil der leichtsiedenden Teile der meisten Erdöle ausmachen, sind ein Spaltprodukt jener festen Paraffine, sofern sie nicht schon früher bei erhöhter Temperatur aus einer Vorstufe direkt ausgeschieden worden sind. In besonderen Fällen entstehen, wie unten gezeigt wird, auch noch leichte Paraffinöle aus Olefinen und aus Schmierölen.

Lehnt man eine derartige Entstehung der leichten Paraffinöle durch Zersetzung von festen Paraffinen und Schmierölen ab, so bleibt als Erklärung nur die Annahme, daß in den Formationen der Erdölbildung Tiere und Pflanzen lebten, deren Fette (bzw. Wachse) besonders reich an niedrigeren Fettsäuren waren, die ihrerseits das Substrat für die Bildung niederer siedender Methanhomologen abgegeben hätten. Eine solche Annahme entbehrt jedoch im Hinblick auf die uns größtenteils wohlbekannte Fauna und Flora jener Perioden der Wahrscheinlichkeit. Oder aber man müßte, gemäß der *Neuberg*schen Hypothese, annehmen, daß die leichtflüchtigen Öle den Eiweißstoffen des Ausgangsmaterials entstammen, wofür allerdings die Tatsache spräche, daß die hydrolytische Spaltung des Eiweiß hauptsächlich zu niedermolekularen Aminosäuren bzw. Fettsäuren führt, die dann auch niedermolekulare Kohlenwasserstoffe geben müßten. Gegen eine solche Ableitung sprechen aber sehr gewichtige Gründe. Einmal spalten diese niedermolekularen Fettsäuren ihre Kohlensäure sehr schwer ab, dann aber müßten, worauf *Marcusson* hinweist, diese Säuren, noch mehr aber die als Zwischenprodukte angenommenen Aminosäuren als in Wasser löslich, bei der in Gegenwart von Wasser vor sich gehenden Umbildung der organischen Reste ausgelaugt worden sein, ehe sie in Erdöl übergehen konnten. Endlich zeigen gerade diese leichtflüchtigen Fraktionen der Erdöle kein optisches Drehungsvermögen, was bei ihrer Bildung aus Eiweißstoffen doch anzunehmen wäre.

Es bleibt deshalb nur die Annahme übrig, daß sich die leichtflüchtigen Methankohlenwasserstoffe des Erdöls durch spontane, wahrscheinlich durch Wärme unterstützte Spaltung aus hochmolekularen Abbaukohlenwasserstoffen der Fett- und Wachsreste — oder vielleicht auch schon aus Vorstufen derselben — gebildet haben.

Die Bildung der Olefine erklärt sich aus dem Vorhergehenden, denn wie *Thorpe* und *Young* nachgewiesen haben, entstehen bei der Spaltung hochmolekularer Paraffine neben niedermolekularen flüssigen Paraffinen immer Olefine, $C_{2n}H_{4n+2} = C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n}$. Hochmolekulare Olefine, und durch deren Zerfall auch wieder niedermolekulare, können natürlich auch auf die Anwesenheit von Ölsäure-Glyceriden in dem Urmaterial zurückgeführt werden, da die Ölsäure zunächst zu einem ungesättigten Olefinkohlenwasserstoff sich abbaut.

Die Naphtene. Über die Entwicklungsweise der Naphtene im Erdöl konnte man sich bis vor kurzer Zeit keine genügende, experimentell begründete Ansicht bilden, wie dies z. B. für die Kohlenwasserstoffe der Methan- und Äthylenreihe unter Annahme der Fette als Ausgangsmaterial des Erdöls ohne weiteres möglich ist. Die Annahme, daß für die Bildung naphtenreicher Öle, wie diejenigen von Baku, Wietze u. a., auch mit Rohmaterial mit schon entsprechenden ringförmig gebundenen Kohlenstoffketten zugrunde liegen könne, hat mangels unserer Kenntnis des Massenvorkommens solcher natürlicher Stoffe niemals Anklang gefunden. Sie muß in der Tat ausgeschaltet werden und wir sind in die Notwendigkeit versetzt, uns die

Bildung von Naphtenen, ausgehend von dem gleichen Rohmaterial wie für die übrigen Kohlenwasserstoffe, also der Fette und Wachse, zu erklären. Hier ist man schon, bald nachdem in dem aus Fetten durch Druckdestillation dargestellten künstlichen Erdöl erhebliche Mengen von Olefinen die mit den Naphtenen isomer sind, aufgefunden wurden, auf den im übrigen nicht fernliegenden Gedanken gekommen, daß sich aus diesen die Naphtene durch Umlagerung gebildet haben. Es ist dann auch gelungen, in diesem „künstlichen Petroleum" aus Fischtran die Anwesenheit von Naphtenen nachzuweisen. Von besonderer Wichtigkeit war es aber, daß es *Aschan* gelang, den Nachweis des teilweisen Überganges von Amylen in das isomere Methylcyclobutan:

Amylen	Methylcyclobutan
$CH_3 . CH = C\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_2 - CH . CH_3 \\ \vert \quad\quad \vert \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}$

durch Einwirkung von Aluminiumchlorid mit ziemlicher Sicherheit festzustellen und die Bildung auch noch höhersiedender Naphtene dabei wahrscheinlich zu machen. In neuester Zeit konnten wir dann den experimentellen Nachweis führen, daß der Übergang von Olefinen (Amylen, Hexylen) in Naphtene auch ohne den Katalysator Aluminiumchlorid, durch bloßes Erhitzen unter starkem Druck, gelingt.[1])

Schon *Heusler* hatte gefunden, daß Öle, die ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, wie z. B. sächsische Braunkohlenteeröle, auch das Trandruckdestillat durch Behandlung mit Aluminiumchlorid Schmieröle bilden. Indem man dann daneben noch Naphtenbildung nachwies und daß in der Haupsache die gleichen Resultate schon durch Erhitzen unter Druck erhalten werden, war ein gangbarer Weg auch für die natürliche Genese dieser Kohlenwasserstoffgruppe des Erdöls gegeben. Außer Naphtenen und Schmierölen bilden sich aber bei der Reaktion immer auch noch leichte Methankohlenwasserstoffe (Pentan, Hexane, Heptane etc.), so daß die Bildung der Naphtene aus den Olefinen immer mit der Bildung von leichteren Methanölen und Schmierölen in Verbindung steht. Desgleichen entstehen immer Gase, in der Hauptsache Methangas.

Es konnte aber weiter nachgewiesen werden, daß, wenn man die Schmieröle unter starkem Druck erhitzt, daraus neben noch wasserstoffärmeren Schmierölen ebenfalls leichte Methanöle und Naphtene entstehen, womit ein weiterer indirekter Weg zur Bildung von Naphtenen gegeben ist. Natürliches und künstliches Schmieröl verhalten sich in dieser Beziehung auffallend ähnlich; auch ihre Elementarzusammensetzung (im Durchschnitt rund etwa 87—87·5% Kohlenstoff und 13—12·5% Wasserstoff) steht in Übereinstimmung damit.

---

[1]) Näheres hierüber siehe Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **42** (1909), S. 4610, 4613, 4621; Bd. **43** (1910), S. 388, 397, 405.

Die Bildungsweise der Schmieröle ergibt sich ohne weiteres aus dem Vorstehenden. Sie entstehen mit den Naphtenen aus den Olefinen, die ihrerseits ein Produkt der Zersetzung der bituminisierten Fettreste sind. Man hat dabei allerdings wahrscheinlich noch ein Zwischenprodukt anzunehmen, dessen Bildung sich aus dem Bestreben der Olefine, als ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu polymerisieren, ergibt. Mit der Annahme von Polyolefinen gelangt man aber zu einer Körperklasse, von der man weiß, daß sie leicht unter Wasserstoffwanderung in wasserstoffreichere flüchtigere (hier die Methanöle) und in wasserstoffärmere schwerflüchtige Spaltstücke (Schmieröle) zerfallen; daneben bilden sich noch die Naphtene.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, ja sogar wahrscheinlich, daß Schmieröle sich auch auf direktem Weg aus den Fetten bilden *(Marcusson)*, wie ja auch schon in dem Druckdestillat von Fischtran Schmieröl von uns nachgewiesen werden konnte. Dies ist leicht zu erklären, denn wenn, wie schon weiter oben ausgeführt wurde, Ölsäureglyceride sich zunächst zu hochmolekularen Olefinen abbauen, so können diese auch direkt, also ohne Zersplitterung in leichte Olefine usw., Schmieröle liefern.

Wahrscheinlich ist es, daß bei dem Übergang in Schmieröle Ringbildungen stattfinden, daß die offenkettigen Olefine in gesättigte Polynaphtene und ungesättigte zyklische und polyzyklische Kohlenwasserstoffe, woraus nach neuesten Untersuchungen die Schmieröle bestehen, übergehen. Die Zähflüssigkeit der Öle scheint hauptsächlich durch die letzteren Kohlenwasserstoffe bedingt zu sein.

Die Bildungsweise der in sehr vielen Erdölen vorkommenden Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, die in einigen Erdölen, z. B. einigen von Kalifornien, von Sumatra und Borneo, auch in einigen galizischen und rumänischen bis zu erheblichen Mengen steigen, ist noch wenig aufgeklärt. Ganz geringe Mengen (Benzol, Toluol und Xylol, Pseudocumol, Mesitylen) sind auch schon in den Überdruckdestillationsprodukten des Trans nachgewiesen worden, und demnach könnten sie unter Umständen ein direktes Umsetzungsprodukt von Fettstoffen sein. Jedenfalls müßte man dabei aber doch schon mit höheren Temperaturen rechnen. Auch wäre noch nachzuweisen, ob nicht eine Bildung im Trandruckdestillat durch lokale Überhitzung an den Heizflächen des Destillationsgefäßes verursacht war. Eine weitere Möglichkeit der Bildung von Benzolkohlenwasserstoffen besteht in dem Abbau von Naphtenen, die als großenteils Hexahydrobenzole durch Dehydrierung mittelst oxydierender Einflüsse, auch mittelst Schwefel, zu Benzolhomologen werden können. Auch die teilweise aus ungesättigten polyzyklischen Kohlenwasserstoffen bestehenden Schmieröle, ebenso die in vielen Erdölen auftretenden Terpene, könnten auf Benzole abgebaut werden. Endlich können auch noch Benzolkohlenwasserstoffe aus Eiweißstoffen durch Abspaltung aus den daraus gebildeten substituierten Fettsäuren entstanden sein. Phenylessigsäure z. B., welche nach *Salkowski* ein gewöhnliches Fäulnisprodukt ist, spaltet nach unseren Versuchen beim Erhitzen unter Druck

Toluol ab. Auch Ringschließungen nach Art der Bildung des Benzols aus Acetylen sowie direkte Bildung aus harzhaltigem Rohmaterial kommen in Frage; der letztere Vorgang natürlich auch in besonderen Fällen für terpenreiche Erdöle, deren man an verschiedenen Fundstätten nachgewiesen hat.

Daß man die Anwesenheit der in fast allen Erdölen nachweisbaren stickstoffhaltigen Basen auf Fäulnis der Eiweißstoffe des tierischen und pflanzlichen Rohmaterials zurückführt, ist selbstverständlich, denn wenn auch bei der ersten Zersetzungsphase jener Reststoffe die Eiweißstoffe in Form von Fäulnisprodukten der Hauptsache nach verschwinden, so bleiben je nach äußeren Bedingungen trotzdem noch kleine Reste basischer, zumeist pyridinartiger Spaltprodukte zurück, wovon man sich jederzeit durch Auskochen der Rohöle mit Salzsäure, Eindampfen der wässerig-salzsauren Lösung und Übersättigen des Verdampfungsrückstandes mit Alkalilauge schon durch den charakteristischen Geruch leicht überzeugen kann. Auch der Schwefelgehalt vieler Erdöle dürfte auf Eiweißreste zurückzuführen sein, zum größeren Teil wohl aber auf Ausscheidungen aus gipshaltigem Wasser infolge reduzierend wirkender Mikroorganismen im ersten Zersetzungsstadium.

Daß der Asphalt ein Polymerisations- und Oxydationsprodukt des Erdöls ist, wurde schon oben erwähnt; in manchen Fällen scheint dabei auch Schwefel mitgewirkt zu haben. Die meisten Erdöle sind asphalthaltig.

Die optische Aktivität der Erdöle. Fast alle natürlichen Erdöle ohne Ausnahme, bei sehr genauer Prüfung wohl alle, zeigen optische Aktivität. *Biot* hat zwar schon vor geraumer Zeit ein stark linksdrehendes Erdöl nachgewiesen, indessen muß es bei der von ihm gefundenen abnorm starken Linksdrehung (—15·2 Rot.°), zumal in einer offenbar leichtflüchtigen Naphta, fraglich erscheinen, ob ein gewöhnliches Erdöl vorlag. Jedenfalls ist die Herkunft dieser Naphta unbekannt und kennt man bis jetzt kein Erdöl von so starker Linksdrehung. Es war aber das Verdienst *Waldens*, in neuerer Zeit auf die Bedeutung des optischen Drehungsvermögens für die Entscheidung der Frage der Abstammung des Erdöls und auf das große Gewicht dieser Tatsache als Beweis für die Richtigkeit der Theorie der Entstehung aus organischen, tierischen und pflanzlichen Resten hingewiesen zu haben. *Rakusin, Zaloziecki* u. a. haben dann eine große Zahl natürlicher Erdöle auf ihr optisches Verhalten geprüft und fast ausnahmslos deren Drehungsvermögen — und zwar Rechtsdrehung — festgestellt.

Wichtiger als die Untersuchung zahlloser Erdöle auf ihr summarisches Drehungsvermögen ist die Feststellung der Höchstaktivität möglichst engbegrenzter Einzelfraktionen, um damit der chemischen Natur des optischaktiven Bestandteils und damit der Ermittlung des Ursprungs derselben näher zu kommen. In dieser Beziehung kommt *Marcusson* das Verdienst zu, auf den Zusammenhang der optischen Aktivität der Erdöle mit dem in fast allen Fetten der Tier- und Pflanzenwelt enthaltenen Cholesterin hingewiesen und den experimentellen Nachweis geführt zu haben, daß

bei der Destillation cholesterinhaltigen Rohmaterials (Wollfettabfälle) ein mit Erdöl nahe übereinkommendes rechtsdrehendes Destillat erhalten werde.

In der Tat scheint es ziemlich sicher festzustehen, daß die optische Aktivität der Erdöle in der Hauptsache auf die Beimischung einer einzelnen Substanz zurückzuführen sei, denn nach vergleichenden Versuchen über die Siedetemperaturen der optisch-aktiven Erdölfraktionen verschiedenster Herkunft bewegen sich die optischen Maxima durchweg auf ein und derselben Höhenlage der Siedegrenzen. Immer enthalten die hochsiedenden Fraktionen von ca. 250—290° (12—15 *mm* Vakuum) die stärkstdrehenden Anteile der Erdöle. Die niedrigsiedenden Fraktionen bis 250—300° (1 Atm.) sind wenig oder gar nicht optisch-aktiv und auch die höchstsiedenden Fraktionen (über 300° bei 12—15 *mm*) nehmen an Drehungsvermögen stets wieder ab. Nach unseren Untersuchungen sind dies aber gerade die Siedegrenzen, innerhalb welcher auch das durch langsame Destillation von Cholesterin erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch siedet. Dazu kommt noch weiter, daß uns der Nachweis gelungen ist, daß einzelne Erdöle der Insel Java, welche, wenn sie auch als Ganzes rechtsdrehend sind, in ihren unteren Fraktionen noch linksdrehende Teile enthalten und daß diese in ihrem Siedeverhalten mit demjenigen noch unzersetzten (also linksdrehenden) Cholesterins übereinkommen, so daß man den Eindruck hat, daß in diesen Javaölen Erdöle vorliegen, deren Cholesterin teilweise noch als solches oder doch als sehr nahestehendes linksdrehendes Produkt vorhanden sei und daß also erst der andere, allerdings größere, Teil die Umwandlung in rechtsdrehendes Zersetzungsprodukt erfahren habe. Nachdem es uns dann auch noch gelang, einzelne jener linksdrehenden Fraktionen von Javaerdölen durch Erhitzen auf 300—360° rechtsdrehend zu machen, welches Verhalten auch das Cholesterin zeigt, spricht die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die optische Aktivität auf das ursprüngliche, in den fetthaltigen Reststoffen enthaltene Cholesterin zurückgeführt werden muß. Die Cholesterine sind nach neueren Untersuchungen eine in tierischen Gebilden als „Cholesterin“, in pflanzlichen als „Phytosterin“, namentlich in deren Fetten — aber auch in vielen anderen Teilen derselben — überaus weitverbreitete Substanz, die in ihrem ganzen chemischen Verhalten sowohl in Form ihrer Derivate als insbesondere auch ihres Drehungsvermögens eine große Beständigkeit besitzen muß, wenn sich die optische Aktivität in den Erdölen trotz des Bestrebens aller optisch-aktiven Stoffe, sich zu desaktivieren, d. h. ihr optisches Drehungsvermögen durch Racemisation oder sonstwie zu verlieren, durch so viele Jahrtausende hindurch bis auf den heutigen Tag erhalten konnte. Nach unseren Versuchen kann man rechtsdrehende Erdölfraktionen in der Tat viele Stunden lang auf über 400° erhitzen, ohne daß die optische Aktivität, wenn sie selbstverständlich auch abnimmt, verschwindet. So sprechen denn sehr gewichtige Momente dafür,

daß der optisch-aktive Bestandteil der Erdöle in der Hauptsache aus den Umsetzungsresten besteht, die sich im Laufe der Zeiten aus Cholesterin bzw. Phytosterin unter Wasserabspaltung gebildet haben.

Daß daneben auch noch kleine Mengen optisch-aktiver Teile, die von anderen Stoffen stammen, in dem Erdöl enthalten sein können, ist keineswegs ausgeschlossen, vielmehr wahrscheinlich. *Neuberg* weist mit Recht auf die Spaltprodukte der Eiweißstoffe hin, die als optisch-aktive Fettsäuren sich dem Rohmaterial des Erdöls beigemischt und ihre Aktivität auf diese übertragen haben können. Auch Reste von Harzen, Balsamen, Terpenen etc. *(Zaloziecki)* kommen in Betracht. Die Tatsache, daß einige Erdöle bei Zerlegung in viele Einzelfraktionen mit steigendem Siedepunkt ein wiederholtes Steigen und Sinken des Drehungsvermögens zeigen, spricht für verschiedene optisch aktive Beimischungen. Immer aber handelt es sich bei den niederer siedenden Fraktionen, also außerhalb des Bereichs der Siedegrenzen des Cholesterindestillates, nur um sehr schwache Drehungen, also kleine Mengen, die außer dem mutmaßlichen Cholesterinprodukt vorhanden sind.

Endlich noch ein Wort über die Autoaktivierung ursprünglich nicht aktiver Kohlenwasserstoffe. Auf eine solche ist man nämlich unter Voraussetzung der anorganischen, *Mendelejeff-Sabatier*schen Bildungshypothese angewiesen. Denn, daß sich unter der Annahme von Acetylen und Wasserstoff, die aus Carbiden und Metallen mit Wasser im Erdinnern entstanden sein sollen, als Ausgangsstoffen für das Erdöl direkt keine optisch-aktiven Kohlenwasserstoffe gebildet haben können, ist selbstverständlich. Höchstens könnte man noch an Racemate denken, doch fehlen bis jetzt jedwede experimentellen Stützen dafür, daß aus solchen Racematen sich nachträglich die rechtsdrehenden Antipoden des Erdöls gebildet haben. Wo wären dann die linksdrehenden Komponenten der Racemate geblieben?

Zahlreiche Versuche neuester Zeit, welche bezweckten, durch orientierend wirkende polare physikalische, optische oder magnetische, Einflüsse die spontane Bildung von rechts- oder linksdrehenden Verbindungen zu erzeugen, haben zu keinem positiven Ergebnis geführt. Man kann deshalb, wenn auch die Möglichkeit einer solchen Bildungsweise optischer Einzelantipoden keineswegs in Abrede gestellt werden soll, einstweilen nicht mit gutem Grund behaupten, daß vielleicht durch irgend eine kosmische oder terrestrische einseitige Einwirkung magnetischer oder anderer energetischer Art die optische Aktivität der Erdöle während oder nach ihrer Bildung hervorgerufen worden sei. Aber wenn auch eine solche Annahme zu der Zeit, als man der Meinung war, alle Erdöle seien rechtsdrehend, wenigstens theoretisch zugegeben werden konnte, so mußte auch diese Möglichkeit für die Erdöle in dem Moment ausgeschaltet werden, als man auch linksdrehende Ölfraktionen auffand. Solche aber sind bis jetzt außer in den Ölen aus Java auch in solchen von Borneo und von Argentinien aufgefunden worden, ja es konnte, wie erwähnt, sogar nachgewiesen werden,

daß man solche linksdrehende Fraktionen durch Erhitzen dauernd rechtsdrehend machen kann.

Die Unhaltbarkeit der Annahme einer nachträglichen Aufnahme von optisch-aktiven Teilen aus Bitumen tierischen und pflanzlichen Ursprungs in oberen Schichten durch das aus dem Erdinnern nach oben wandernde Erdöl, was einer Verquickung der anorganischen mit der organischen Theorie gleichkommen würde, ist schon weiter oben dargetan. Alle Wahrscheinlichkeitsgründe sprechen bis jetzt dafür, daß die dem natürlichen Erdöl beigemischte optisch-aktive Substanz auf die Cholesterine tierischer und die Phytosterine pflanzlicher Rohmaterialien zurückzuführen ist, daß sich aus diesen durch Wasserabspaltung im Lauf der Jahrtausende die rechtsdrehenden Spaltprodukte neben den übrigen den Fett- und Wachsresten entstammenden Kohlenwasserstoffen des Erdöls gebildet haben.

Es liegt in der Natur der Sache, daß es nicht leicht ist, sich von dem Werdeprozeß einer vor tausenden von Jahren entstandenen Substanz, die nur so wenig, ja fast gar keine Merkmale ihres Ursprungs an sich trägt, wie das Erdöl, ein zutreffendes Bild zu machen, und daß man dabei hauptsächlich auf Wahrscheinlichkeitsschlüsse und Wahrscheinlichkeitsbeweise angewiesen ist. Immerhin sind unsere Kenntnisse durch eine Reihe wichtiger Beobachtungen und Experimentaluntersuchungen auf geologischem und auf chemischem Gebiete so erheblich gefördert worden, daß man mit besserer Aussicht auf Erfolg als vor 20 und mehr Jahren an die endgültige Lösung dieser Frage herantreten kann. Gestützt auf wichtige Wahrnehmungen über Ansammlung tierischer und pflanzlicher Reste, über Veränderungen, die diese im Laufe der Zeiten erfahren, läßt sich jetzt eine Theorie über die Genese des Erdöls aufstellen, welche allen an eine solche zu stellenden Anforderungen hinsichtlich Übereinstimmung mit den tatsächlichen geologischen Verhältnissen und dem experimentellen Verhalten des Ausgangsmaterials in seiner Überführung in Erdöl entspricht. Selbstverständlich dürfen die Bedingungen des Laboratoriumsversuches nicht schablonenhaft auf den natürlichen Vorgang übertragen werden und darf man nicht meinen, daß, wenn z. B. bei der Umwandlung von Fettstoffen in Erdöl, bei der Umwandlung von Olefinen in Naphtene und in Schmieröle usw. Temperaturen von 350—400° und mehr in Anwendung kommen, dann auch in dem natürlichen Umwandlungsprozeß dieselbe Temperatur geherrscht haben müsse. Vielmehr hat man sich zu vergegenwärtigen, daß bei weniger hohen Temperaturen in fast unendlich langer Zeit dieselben Produkte entstehen müssen.

In der Hauptsache haben wir es also nach den obigen Ausführungen in den ersten Anfängen mit einer unter ganz besonders günstigen Bedingungen, wie z. B. im Devon und Tertiär, sich bildenden Massenansammlung tierischer und pflanzlicher Lebewesen zu tun, wobei vor allem marine Mikrofauna und Mikroflora tätig gewesen sind. Doch sind wohl auch brackische Ablagerungen in teilweise oder ganz abgeschnürten Meeresbuchten, ausnahmsweise auch Süßwasserablagerungen mit in Rechnung zu

ziehen. Ebenso treten in vielen Fällen zu den Kleinwesen auch größere Organismen, so vor allem solche der Fauna (Fische, Saurier etc.) als Urmaterial hinzu. Diese Massengräber organischen Lebens werden mit Schlamm vermischt und verdeckt, unterliegen in ihrer stickstoffhaltigen bzw. Pflanzenfasersubstanz der Zersetzung durch Fäulnis und Gärung, während alle Dauerstoffe, vor allem die Fett- und Wachsstoffe, erhalten bleiben, sich aber ebenfalls verändern, „Bituminieren", wobei sie, wie durch *Potonié* und seine Mitarbeiter nachgewiesen ist, stetig an Wasserstoffgehalt zu, an Sauerstoffgehalt abnehmen. Während aber Fäulnis und Gärung in den ersten Stadien der Umsetzung der organischen Reststoffe, namentlich durch Zerstörung der Nichtfettstoffe, noch mitwirken, hört diese Wirkung in den folgenden Stadien der Bildung der speziellen Kohlenwasserstoffe des Erdöls auf. Die bei der Umwandlung der organischen Reststoffe verlaufenden Vorgänge lassen sich nach unserer Kenntnis in die folgenden Thesen zusammenfassen:

I. Das Petroleum ist in der Hauptsache aus den Fettstoffen (feste und flüssige Fette, Fettwachse und Wachse) untergegangener tierischer und pflanzlicher Lebewesen entstanden, nachdem die übrigen organischen Bestandteile derselben durch Fäulnis und Verwesung sich zersetzt hatten. Indirekt können daran auch — doch nur in geringem Maße — die Eiweißstoffe durch Abspaltung von Fettsäuren beteiligt sein.

II. Die Umwandlung der Fettstoffe in Petroleum hat sich unter sehr verschiedenen Bedingungen des Druckes, der Temperatur und in langen Zeitperioden von verschiedener Dauer vollzogen. Die Temperatur war zumeist ganz erheblich geringer als die Versuchstemperatur (300—400°).

III. Die Verschiedenheit der natürlichen Erdöle ist in der Hauptsache durch die verschiedenen Bildungsbedingungen (Druck, Temperatur, Zeit) verursacht und erst in zweiter Linie durch die Natur der Fettstoffe verschiedener Abstammung.

IV. Insoweit es sich um gewöhnliche Fette (Glyceride) handelt, bestand der erste Vorgang des Abbaues wahrscheinlich in der Abspaltung des Glycerins durch Wirkung von Wasser oder von Fermenten, oder von beiden, und also der Ausscheidung freier Fettsäuren. Der Abbau der Wachse kann auch — muß aber nicht — ohne vorherige Verseifung vor sich gegangen sein.

V. Die Möglichkeit der Bildung weiterer Abbau-Zwischenprodukte durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser ist anzunehmen. Daß auch hierbei noch Fermente mitgewirkt haben, ist unwahrscheinlich.

VI. Der endgültige Übergang dieser Fett-, Wachs- usw. Reste in Erdöl vollzog sich in zwei Stadien; primär: in einer wahrscheinlich langsam verlaufenden gewaltsamen Zersetzung derselben entweder nach Analogie der Druckdestillation oder unter Wärme-Druckwirkung ohne Destillation in gesättigte oder ungesättigte Spaltstücke (Kohlenwasserstoffe); sekundär: in einer darauf folgenden teilweisen Umlagerung der Primärprodukte in weitere Umsetzungsprodukte (siehe unten).

VII. Die optische Aktivität der Erdöle ist auf die Beimischung relativ ganz geringer Mengen einer stark aktiven Ölfraktion zurückzuführen, deren Hauptbestandteil wahrscheinlich aus Cholesterinen (inklusive Phytosterinen) entstanden ist. Geringe Beimischungen aktiver Substanzen stammen vielleicht auch von Spaltprodukten der Proteine, von Harzen, Gerbsäuren usw.

Es ist von großem Interesse, zu sehen, wie die Geologie auf eigenen Wegen, selbstverständlich unter Mitberücksichtigung der Ergebnisse chemischer Experimentaluntersuchungen zu Schlußfolgerungen kommt, die in den Hauptpunkten mit denjenigen chemischer Forschung in vollem Einklang stehen. So faßt *Höfer* den geologischen Werdegang des Erdöls neuestens folgendermaßen zusammen (*Engler-Höfer*, „Das Erdöl", Bd. II, S. 145):

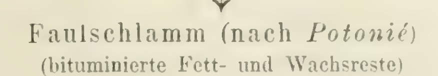
Das Erdöl kann sowohl animalischen als auch vegetabilischen Ursprungs sein; in den meisten Fällen war das tierische Material maßgebend. Die organischen Reste mußten bald nach ihrer Anhäufung von der Luft abgeschlossen werden, damit keine gewöhnliche Verwesung eintrat, bei welcher sich nur Gase bilden. Das Erdöl bildete sich in allen Zeitaltern der Erdgeschichte, in welchen organisches Leben vorhanden war. Die archäischen, versteinerungsleeren Schichten sind erdölfrei. Nur unter gas- und öldichtem — meist tonartigem — Gestein konnte es sich bilden und ansammeln; dabei hat keine ungewöhnlich hohe Temperatur mitgewirkt, wohl aber höherer Druck, ebenso Gärung. Das Öl findet sich teilweise noch auf primärer, teils infolge Wanderung (Migration) durch Risse und Spalten auf sekundärer Lagerstätte. Als solche kommen Gänge und poröses Gestein, dessen Hohlräume mit Öl angefüllt sind, in Betracht. Fast durchweg sind die Erdöllager marinen Ursprungs, und zwar Seichtwasser- oder Küstenbildungen. Erdwachs und Asphalt sind durch teilweises Verdunsten, durch Oxydation und Polymerisation aus dem Erdöl entstanden.

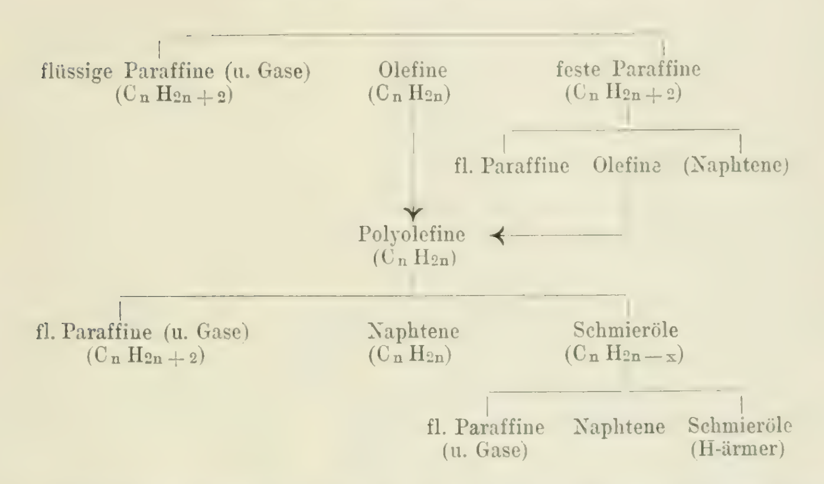
Mit diesen Grundsätzen kann man sich in der Hauptsache einverstanden erklären.

Der Chemiker legt sich aber auch noch die weitere Frage vor, welche Wandlungen kann die angesammelte Substanz tierischer und pflanzlicher Reste unter den von der Geologie festgesetzten Bedingungen erfahren haben, um die so mannigfaltigen Einzelbestandteile des Erdöls, vor allem die flüssigen und festen Paraffinkohlenwasserstoffe, die Naphthene, Schmieröle etc. zu bilden.

Sieht man von den akzessorischen Bestandteilen, wie z. B. Benzolkohlenwasserstoffen, Terpenen, Stickstoffbasen etc., deren Bildungsweise bereits erörtert und erklärt wurde, ab, faßt also nur die Entstehung der Hauptbestandteile näher ins Auge, so kann man sich ein übersichtliches Bild der Entstehungsmetamorphose aus tierischen und pflanzlichen Resten an der Hand des folgenden Schemas machen.

Tier- und Pflanzenreste
(sie faulen und verlieren dabei Eiweiß-, Zellstoffe etc., hinterlassen die Dauerstoffe: Fett- und Wachsreste).





Außerdem kann auch, wie schon erwähnt, ein direkterer Übergang von Fettresten — namentlich ölsäurehaltiger — in bituminiertes Schmieröl stattfinden.

Zur Erklärung obigen Schemas mag zunächst daran erinnert werden, daß wir zwei Haupttypen von Erdöl zu unterscheiden haben, welche durch das pennsylvanische und das Bakuerdöl repräsentiert sind. Das erstere, das pennsylvanische Erdöl, ist durch seinen Gehalt an flüssigen (Methanhomologen) und festen Paraffinkohlenwasserstoffen ausgezeichnet, enthält aber immer auch etwas Schmieröl, ebenso kleine Mengen Naphtene. Man bezeichnet diese Öle als Methanöle oder paraffinische Erdöle. Zu demselben Typus gehört auch das Erdöl von Tegernsee, des Elsaß, von Montechino (Italien) u. a. Das Bakuerdöl, der Repräsentant des anderen Typus, enthält als charakteristische Bestandteile in erheblichen Mengen Naphtene und Schmieröle, doch weist es auch leichtsiedende Paraffinkohlenwasserstoffe (Methanhomologe), auch ganz wenig festes Paraffin, auf. Solche Öle werden als Naphtenöle bezeichnet. Außerdem gibt es nun aber auch sehr zahlreiche, verschiedentlich abgestufte Mischtypen, die aus Mischungen von paraffinischen und Naphtenölen gebildet sind, wozu die meisten galizischen und rumänischen Erdöle gehören. Überhaupt soll mit dem obigen Schema nicht ausgedrückt sein, daß die dabei verzeichneten und aufeinander

folgenden Abbaustadien in scharfer Trennung nacheinander verlaufen: vielmehr hat man dabei mit einem Übergreifen der einzelnen Vorgänge ineinander zu rechnen.

Ausnahmsweise haben wir es dann noch mit Sondertypen zu tun. und das sind Erdöle, die sich durch besonders hohen Gehalt, z. B. an aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzolhomologen), Terpenen, Schwefelverbindungen auszeichnen, von deren Bildungsweise schon weiter oben die Rede war.

Der Abbau der Fett- bzw. Wachsreste führt, wie obiges Schema zeigt, zuerst zu den paraffinischen Erdölen, wobei jedoch teils aus den ursprünglichen Ölsäureglyceriden, teils infolge schon etwas weiter vorgeschrittener Zersetzung hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe Olefine und aus diesen die weiteren Umsetzungsprodukte (Naphtene, Schmieröle) entstanden sein können. Die Naphtenerdöle repräsentieren ein weitergehendes Abbaustadium, in welchem die direkt oder indirekt gebildeten Olefine sich über die Polyolefine in Naphtene und Schmieröle, daneben in flüssige Paraffinöle (Methanöle) umgewandelt haben.[1])

Diese letzteren Vorgänge waren aller Wahrscheinlichkeit nach durch Temperatursteigerung wesentlich beschleunigt, wobei jedoch keine Temperaturen von 300 oder gar mehr Graden angenommen zu werden brauchen, da eine nachweisliche Umwandlung der Olefine schon in meßbarer Zeit bei etwa 100° einsetzt. Das Endprodukt dieses zweiten Hauptstadiums des Substanzabbaues ist das Gemisch von leichten Methanölen, Naphtenen und Schmierölen. Bei den Mischtypen (galizische, rumänische Erdöle) ist das letztere Stadium nur teilweise verlaufen, es entstehen Öle, welche alle Hauptteile der beiden Öltypen enthalten, und zwar je nach speziellem Zersetzungsstadium mehr von den Ölen des einen oder des anderen Typus. In allen Fällen handelt es sich aber nur um Endprodukte in labilem Sinne, um „Endprodukte“ also, die zurzeit auch noch nicht als definitive anzusehen sind, sondern die nach längerer Zeit, rascher bei Temperatursteigerung, sich weiter verändern müssen, sich also auch heute noch im Zustand langsamer Umsetzung befinden.

Aus diesen Darlegungen folgt auch, daß das Erdöl einer jüngeren geologischen Epoche, wenn es im Lauf der Zeiten nur wenig höherer Temperatur ausgesetzt war, in seinem Umwandlungsprozeß viel weiter vorgeschritten sein, also z. B. schon reichlich Naphtene enthalten kann, als ein viel älteres Erdöl, welches bei niederer Temperatur sich befand.

Es war bislang eine immerhin recht auffallende, indessen noch nicht erklärte Tatsache, daß die an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe reichen Erdöle sowohl relativ wenig Naphtene als auch wenig

---

[1]) Über diese Vorgänge liegt ein wertvoller Beitrag von *Aschan* (Ann. Bd. 324, S. 1 [1902]) vor und hat Verfasser in Gemeinschaft mit den Herren *Routala* und *Halmai* in neuester Zeit eine ausführliche experimentelle Begründung gegeben (siehe Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. **42** [1909], S. 4610, 4613, 4620; Bd. **43** [1910], S. 388, 397, 405).

Schmieröle enthalten, während die schmierölreichen Erdöle im allgemeinen auch naphtenreich sind und vice versa, sowie daß es wohl paraffinreiche Öle ohne Naphtene, aber keine naphtenreichen Öle ohne relativ erhebliche Mengen Paraffinkohlenwasserstoffe in den leichtest flüchtigen Fraktionen gibt. Zugleich mit den Naphtenen bilden sich eben nach unseren Versuchen stets auch leichte Paraffine; nicht das Umgekehrte findet statt

Wenn ausnahmsweise die Naphtene in schmierölreichen Erdölen fehlen, so erklärt sich dies einfach dadurch, daß die leichtflüchtigen Naphtene — zugleich natürlich auch die leicht flüchtigen Methanöle — verdampft sind. Fehlen dagegen die Schmieröle in dünnen naphtenreichen Erdölen, so ist man zu der Annahme berechtigt, daß das ursprüngliche schmierölreiche Erdöl auf seiner Wanderung (Migration) durch absorbierende Erdschichten das Schmieröl an diese abgegeben hat, gemäß dem Befunde von *David Day*, daß aus einem rohen Erdöl bei seiner Filtration durch Fullererde schwere Ölteile von dieser zurückgehalten werden.

Wenn durch die vorstehenden Auseinandersetzungen und auf Grund experimenteller Nachweise die Richtigkeit des Satzes als bewiesen angesehen werden darf, daß aus ein und demselben Rohmaterial, den Fettresten untergegangener Lebewesen, sich Erdöle der verschiedensten Zusammensetzung bilden können, so soll damit keineswegs gesagt sein, daß nicht auch das Rohmaterial von Einfluß auf das schließlich entstandene Erdöl sein könne. Fettreste, welche z. B. viel Ölsäureglyceride enthalten, wie die Fischfette, werden ein olefinreicheres Protopetroleum liefern, als Fettreste mit viel Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid. Jenes olefinreichere Produkt wird aber ceteris paribus auch zu einem an Naphtenen und Schmierölen reicheren Erdöl führen als das olefinärmere aus Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid, oder auch aus pflanzlichen Wachsestern gesättigter Sauren und Alkohole. Die letzteren müssen bei langsamem Abbau paraffinreichere Erdöle geben und erst bei Zersplitterung der hochmolekularen Paraffine infolge gewaltsamer Reaktion spalten sich neben leichten Methanölen auch Olefine in größerer Menge ab, aus welchen sich dann ebenfalls schwere Öle und Naphtene bilden können.

Zum Schlusse noch ein Wort über die Erdölgase. Diese sind ein fast steter Begleiter der Erdöle, sie stellen also ohne Zweifel ein Nebenprodukt der Erdölbildung dar und sammeln sich, sofern sie nicht entweichen können, mit dem Erdöl in den natürlichen Lagern an, wo sie die Ursache bilden der gewaltigen Drucke, mit denen das Öl beim Anbohren oft in über 100 *m* hohen Fontänen durch das Bohrloch herausgepreßt wird. Oder sie treten auch ohne Öl allein als Gasquellen aus. Ihrer Zusammensetzung nach bestehen die Gase in der Hauptsache aus Methangas (CH_4: bis über 90%), welchem meist auch noch höhere Homologe (Aethan, C_2H_6 etc.), auch oft olefinische Gase (Aethylen, C_2H_4), Stickstoff und Kohlensäure, ausnahmsweise etwas Kohlenoxyd und Wasserstoff beigemischt sind.[1] Im

[1] Der oft hohe Gehalt an Stickstoff wird zumeist auf einen Zersetzungsrest der stickstoffhaltigen Substanz des Ausgangsmaterials zurückgeführt; er kann aber auch,

wesentlichen dieselben Gase entstehen auch bei der künstlichen Umwandlung der Fettstoffe in Erdöl, ebenso in den in obigem Schema angenommenen Zwischenreaktionen der Umwandlung von Olefinen in Naphtene und Schmieröle und der letzteren wieder in leichte Methanöle, Naphtene etc. Auch bei diesen Umwandlungen bilden sie sich unter gewaltigem Drucke, so daß also auch darin volle Analogie mit der natürlichen Bildungsmetamorphose vorhanden ist. Immer aber hat man sich dabei zu erinnern, daß die natürlichen Vorgänge in Jahrtausenden auch bei wenig gesteigerter Temperatur vor sich gehen, für die man im Laboratorium in kurzer Zeit nur mit höheren Temperaturen von 200—300° und mehr zum Ziel kommt.

---

wenigstens zum Teil, aus Luft herrühren, deren Sauerstoff durch lange Berührung mit Erdöl von diesem absorbiert wurde. Die vielfach beobachtete Radioaktivität beruht nicht auf Gehalt an Radium, sondern nur auf gelöster Emanation, denn länger gestandene Roherdöle sind nicht mehr radioaktiv. Da die Tone besonders starke Aktivität zeigen (*Elster* und *Geitel*), so liegt die Annahme nahe, daß die Emanation von der Berührung mit diesen oder auch mit anderem radioaktivem Gestein herrührt. Jedenfalls kann dieser Gehalt nicht zugunsten profunder vulkanischer Bildung im Erdinnern geltend gemacht werden, denn dabei wäre diese Emanation, so ferne vom Ursprung und nach so langer Zeit, längst nicht mehr vorhanden.

Fortschritte
der
Naturwissenschaftlichen Forschung.

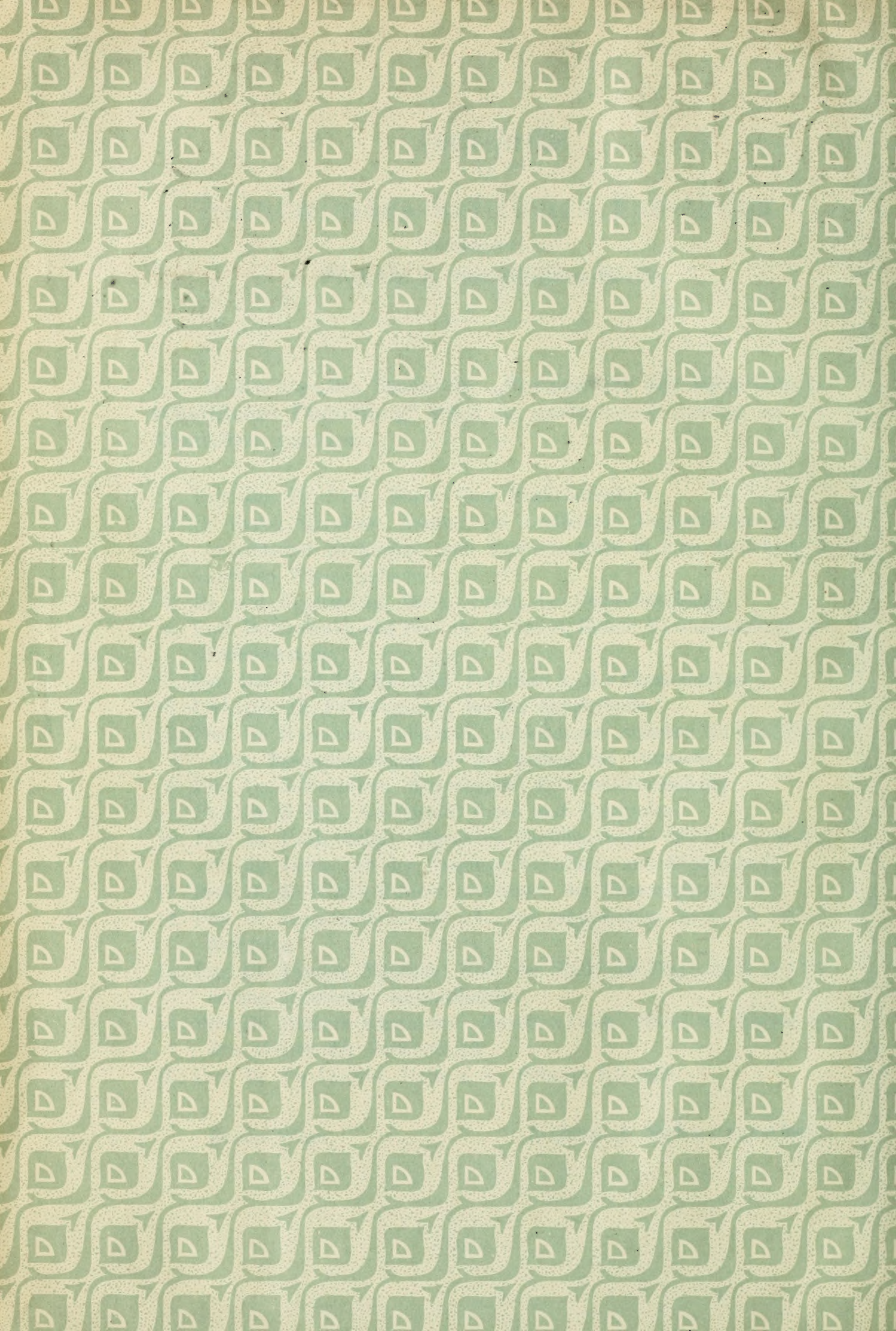
Herausgegeben von

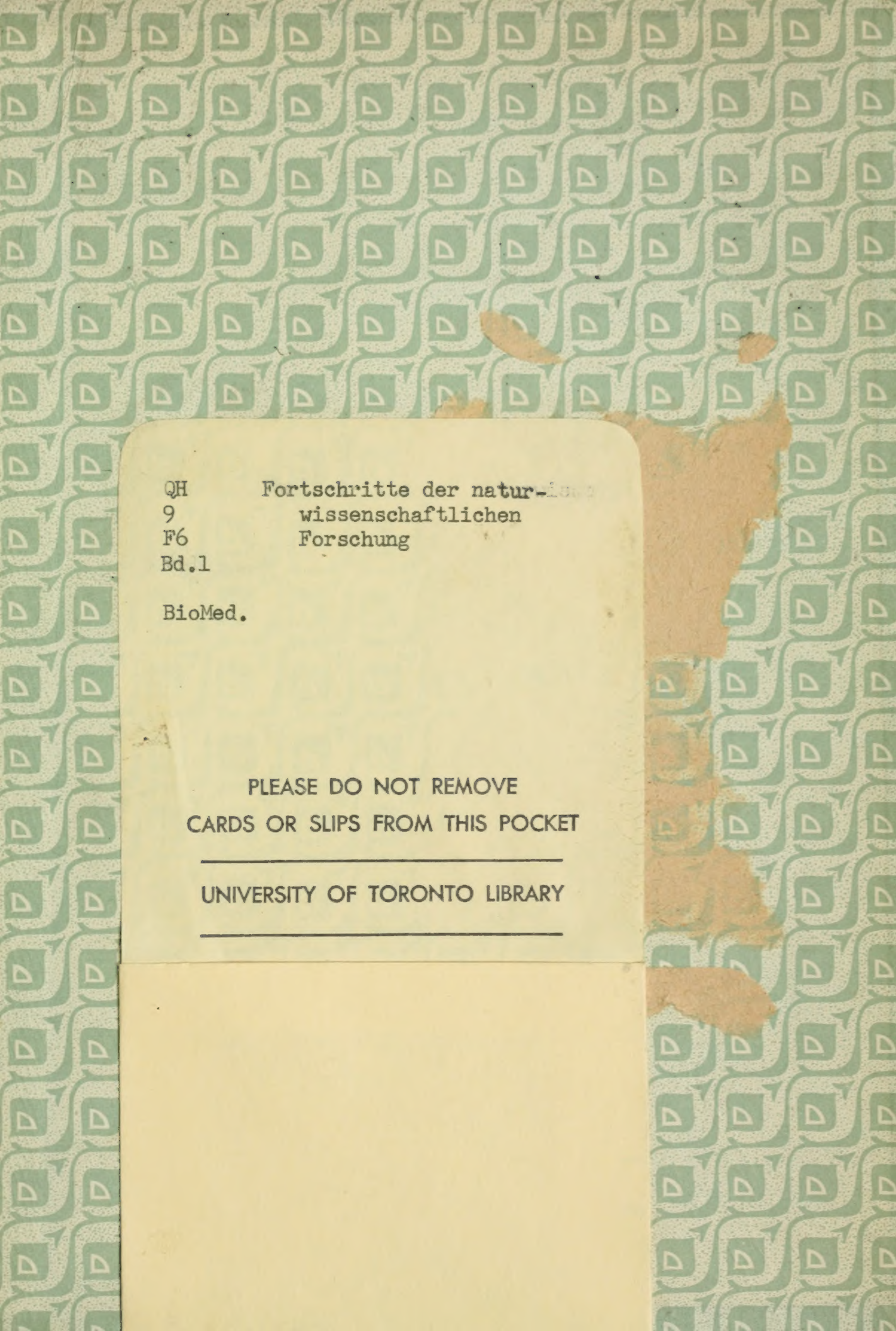
Prof. Dr. E. Abderhalden-Berlin.

In den folgenden Bänden der **„Fortschritte der Naturwissenschaftlichen Forschung“** sollen die nachstehenden Arbeiten zur Veröffentlichung gelangen:

1. Priv.-Doz. Dr. Bing, Basel: Über Muskelatrophien.
2. Dr. Eugen Bircher, Aarau: Die kretinische Degeneration, Kropf, endemischer Kretinismus und Taubstummheit in ihrer Beziehung zu anderen Wissensgebieten.
3. Dr. med. Brodmann, Berlin: Stand der Gehirnforschung.
4. Prof. Dr. Donath und Prof. Dr. Frenzel, Brünn: Nutzbarmachung des Luftstickstoffs.
5. Geh. Rat Prof. Dr. Ehrlich, Frankfurt a. M.: Chemotherapie.
6. Priv.-Doz. Dr. Friedemann, Berlin: Anaphylaxie.
7. Prof. Dr. Haecker, Halle a. S.: Beziehungen zwischen der experimentellen Bastardforschung und der praktischen Tierzucht.
8. Prof. Dr. Johannsen, Kopenhagen: Erblichkeitsforschung.
9. Prof. Dr. G. Mie, Greifswald: Ionen und Elektronen.
10. Prof. Dr. Poll, Berlin: Allgemeine Mischlingskunde und ihre Bedeutung für die Lehre von der Zeugung, Vererbung und Abstammung.
11. Prof. Dr. M. Rikli, Zürich: Richtlinien der Pflanzengeographie.
12. Prof. Dr. Sapper, Straßburg i. E.: Der gegenwärtige Stand der Vulkanforschung.
13. Prof. Dr. Semon, München: Über den Stand der Frage nach der Vererbung erworbener Eigenschaften.
14. Prof. Dr. Freiherr Stromer v. Reichenbach, München: Thema aus dem Gebiete der Paläontologie.
15. Prof. Dr. Vorländer, Halle a. S.: Flüssige Kristalle.

Berlin-Wien. *Urban & Schwarzenberg.*





QH Fortschritte der natur-
9 wissenschaftlichen
F6 Forschung
Bd.1
BioMed.
PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET
UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

